Nº D'ORDRE au C.N.R.S.
AO. 6262

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

TRAN - MINH - CANH

Ingénieur ESCIL

TRANSFERT ET GENERATION DES GAZ PAR LES MEMBRANES
APPLICATION AUX OXYGENATEURS ET AUX CAPTEURS

Soutenue le Décembre 1971

Membres invités : Monsieur D. LAURENT, Maître de conférences à la Faculté de Médecine de PARIS.

Monsieur R. P. MARTIN, Maître de conférences à la Faculté des Sciences de LYON.

MM. P. VALENTIN, Professeur à la Faculté des Sciences de ROUEN. — Président

E. SELEGNY, Professeur à la Faculté des Sciences de ROUEN.

G. BROUN, Professeur à la Faculté de Médecine de ROUEN.

} Examinateurs

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544705_0005

Nº D'ORDRE au C.N.R.S.
AO. 6262

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

TRAN - MINH - CANH

Ingénieur ESCIL

TRANSFERT ET GENERATION DES GAZ PAR LES MEMBRANES
APPLICATION AUX OXYGENATEURS ET AUX CAPTEURS

Soutenue le Décembre 1971

Membres invités : Monsieur D. LAURENT, Maître de conférences à la Faculté de Médecine de PARIS.

Monsieur R. P. MARTIN, Maître de conférences à la Faculté des Sciences de LYON.

MM. P. VALENTIN, Professeur à la Faculté des Sciences de ROUEN. — Président

E. SELEGNY, Professeur à la Faculté des Sciences de ROUEN.

G. BROUN, Professeur à la Faculté de Médecine de ROUEN.

— Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A la mémoire de mes parents

A ma femme

A ma famille

Le travail exposé dans cette thèse a été effectué dans les Laboratoires de Chimie Macromoléculaire de la Faculté des Sciences et de Biochimie Médicale de l'Hôpital Charles Nicolle de ROUEN.

Je souhaite exprimer ma profonde gratitude à Monsieur Georges BROUN, Professeur à la Faculté de Médecine et de Pharmacie de ROUEN qui a dirigé ces recherches. Ses encouragements et son dynamisme m'ont permis de les mener à bonne fin.

Ma reconnaissance s'adresse aussi à Monsieur Eric SELEGNY, Professeur à la Faculté des Sciences de ROUEN qui m'a proposé le sujet de ces recherches. Je ne saurais assez le remercier de ses conseils et de l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail.

Que Monsieur le Professeur Pierre VALENTIN qui, en dépit de ses lourdes tâches, a bien voulu présider cette thèse, trouve ici le témoignage de ma vive reconnaissance.

Je me sens très honoré de la faveur que m'a faite Monsieur le Professeur Daniel LAURENT, de la Faculté de Médecine de PARIS, en acceptant d'être membre de mon jury.

Monsieur le Professeur René Paul MARTIN, de la Faculté des Sciences de LYON, a bien voulu m'honorer de sa présence afin de juger ce travail. Qu'il veuille bien accepter mes très respectueux remerciements.

Ma reconnaissance s'adresse aussi à la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique pour l'aide matérielle qui m'a permis de réaliser ce travail.

Je remercie Monsieur Jean-Pierre KERNEVEZ pour la résolution numérique des équations qu'il a bien voulu effectuer sur ordinateur.

Je ne saurais oublier tous mes camarades de laboratoire dont l'accueil et la cordiale sympathie ont contribué à faciliter ces travaux.

Je remercie le personnel du Laboratoire de Biochimie Médicale de l'Hôpital Charles Nicolle de ROUEN, pour la sympathie qu'il m'a toujours témoignée et en particulier Madame ACCARD pour sa collaboration à la présentation dactylographique de cette thèse.

SOMMAIRE

SOMMAIRE I

SYMBOLES IV

INTRODUCTION VII

CHAPITRE I. PERMEATION GAZEUSE A TRAVERS LES MEMBRANES. SEPARATION DES GAZ. 1

I. INTRODUCTION 1

II. PARTIE THÉORIQUE 3

II.A - LOIS DE L'ÉCOULEMENT DES GAZ DANS LES MEMBRANES POREUSES 3

II.A.1 - *ECOULEMENT VISQUEUX* 5

II.A.2 - *ECOULEMENT PAR GLISSEMENT* 8

II.A.3 - *ECOULEMENT MOLECULAIRE LIBRE* 10

II.A.4 - *ECOULEMENT PAR DIFFUSION EN L'ABSENCE DE GRADIENT DE PRESSION TOTALE* .. 13

II.A.5 - *ECOULEMENT PAR DIFFUSION MIXTE EN PRESENCE D'UN GRADIENT DE PRESSION TOTALE* 16

II.B - LOIS DE LA DIFFUSION DES GAZ DANS LES MEMBRANES NON-POREUSES 18

II.B.1 - *APPLICATION DE LA LOI DE FICK* 18

II.B.2 - *INFLUENCE DES DIFFERENTS FACTEURS SUR LA PERMEABILITE* 23

II.B.3 - *CAS DES MEMBRANES MULTICOUCHES* 27

III. PARTIE EXPÉRIMENTALE 30

III.A - MÉTHODES DE MESURE 30

III.A.1 - *CAS DES MEMBRANES NON-POREUSES* 31

III.A.2 - *CAS DES MEMBRANES POREUSES* 33

III.A.3 - *CAS DES MEMBRANES ELASTIQUES ETIREES* 33

III.A.4 - *ANALYSE DES MELANGES* 35

III.B - ESSAIS DES MEMBRANES 37

III.B.1 - *MEMBRANES NON-POREUSES* 37

III.B.2 - *MEMBRANES POREUSES* 38

III.B.3 - *MEMBRANES ELASTIQUES ETIREES* 40

IV. RÉSULTATS ET DISCUSSION 42

IV.A - MEMBRANES POREUSES 42

IV.B - MEMBRANES NON-POREUSES 47

IV.C - MEMBRANES ÉLASTIQUES 51

IV.C.1 - *DETERMINATION DE L'EPAISSEUR DE LA MEMBRANE AU COURS DU GONFLEMENT* 51

IV.C.2 - *DEFORMATION DE LA MEMBRANE SOUS L'EFFET DE LA PRESSION* 52

IV.C.3 - *DETERMINATION DE LA CONTRAINTE T'* 56

IV.C.4 - *EQUATIONS THEORIQUES DES COURBES* $\Delta p = f\left(\frac{S}{S_0}\right)$ 60

IV.C.5 - *TRANSFERT DE GAZ PURS A TRAVERS LA MEMBRANE AU COURS DU GONFLEMENT* 63

IV.C.6 - *EVALUATION DES FLUX DE GAZ PURS. DETERMINATION DE LA PERMEABILITE EN FONCTION DE L'ETIREMENT* 69

IV.C.7 - *SEPARATION DE MELANGES DE GAZ* 75

V. CONCLUSION 77

CHAPITRE II. TRANSFERT DES GAZ DISSOUS A TRAVERS LES MEMBRANES. TRANSPORT FACILITE 79

I. Introduction 79

II. Partie théorique 80

II.A - Transfert des gaz dissous à travers les membranes sans réaction chimique avec le milieu liquide 80

II.A.1 - *TRANSFERT IDEAL SANS CONTRAINTE EN PHASE LIQUIDE* 81

II.A.2 - *TRANSFERT AVEC CONTRAINTE DE DIFFUSION EN PHASE LIQUIDE* 91

II.B - Transfert des gaz dissous à travers les membranes accompagné de réaction chimique en phase liquide 115

II.B.1 - *TRANSFERT IDEAL SANS CONTRAINTE EN PHASE LIQUIDE* 117

II.B.2 - *TRANSFERT AVEC CONTRAINTE DE DIFFUSION EN PHASE LIQUIDE* 129

III. Partie expérimentale 136

III.A - Méthodes de mesure 136

III.A.1 - *TRANSFERT GAZEUX EN REGIME STATIONNAIRE* 138

III.A.2 - *TRANSFERT GAZEUX EN REGIME D'EVOLUTION* 140

III.A.3 - *TRANSFERT GAZEUX AVEC ECOULEMENT* 141

III.B - Essais des membranes 143

III.B.1 - *DETERMINATION DE LA PERMEABILITE PROPRE AUX MEMBRANES* 143

III.B.2 - *REALISATION DE MEMBRANES A INCORPORATION D'ENZYME* 145

IV. Résultats et discussion 146

IV.A - Transfert gazeux sans réaction chimique 146

IV.A.1 - *ETUDE EN REGIME STATIONNAIRE* 146

IV.A.2 - *ETUDE EN REGIME D'EVOLUTION* 150

IV.A.3 - *TRANSFERT GAZEUX AVEC ECOULEMENT* 153

IV.A.4 - *INTERPRETATION GRAPHIQUE* 159

IV.B - Transfert gazeux accompagné de réaction chimique. Transport facilité 166

V. Conclusion 173

CHAPITRE III. PRODUCTION DES GAZ PAR DES MEMBRANES PORTEUSES D'ENZYMES. EXTENSION AUX CAPTEURS ENZYMATIQUES. 175

I. INTRODUCTION 175

II. ETUDE D'UNE MEMBRANE GÉNÉRATRICE D'OXYGÈNE 176

II.A - ANALYSE THÉORIQUE DU MODÈLE 177

II.A.1 - *FLUX THEORIQUE MAXIMAL D'OXYGENE* 178

II.A.2 - *QUANTITE THEORIQUE D'ENZYME NECESSAIRE* 180

II.B - RÉALISATION EXPÉRIMENTALE 181

II.B.1 - *PREPARATION DE LA MEMBRANE ENZYMATIQUE* 181

II.B.2 - *METHODES DE MESURE* 182

II.C - RÉSULTATS ET DISCUSSION 185

II.C.1 - *EVALUATION DU FLUX EXPERIMENTAL D'OXYGENE* 185

II.C.2 - *REGULATION DU SYSTEME* 187

II.C.3 - *RESOLUTION DES PROBLEMES D'UTILISATION PRATIQUE* 188

II.C.4 - *COMPARAISON DES PERFORMANCES D'UN OXYGENATEUR ENZYMATIQUE AVEC UN OXYGENATEUR A MEMBRANE CLASSIQUE* 191

II.D - CONCLUSION 192

III. RÉALISATION DE MODÈLES D'ÉLECTRODES À ENZYME 193

III.A - ANALYSE THÉORIQUE 195

III.A.1 - *PROFILS DE CONCENTRATION DU SUBSTRAT ET DU PRODUIT DANS UNE COUCHE-ACTIVE FIXEE SUR L'ELECTRODE* 195

III.A.2 - *ANALOGIE DES PROFILS DE CONCENTRATION DANS UNE COUCHE-ACTIVE FIXEE SUR UNE ELECTRODE ET DANS UNE MEMBRANE ENZYMATIQUE HOMOGENE DONT LES BORNES SONT SYMETRIQUES* 199

III.A.3 - *CONDITIONS DE FONCTIONNEMENT DES ELECTRODES ENZYMATIQUES* 202

III.B - RÉALISATION EXPÉRIMENTALE 204

III.B.1 - *EXEMPLE DE FABRICATION D'UNE ELECTRODE ENZYMATIQUE* 204

III.B.2 - *APPAREIL DE MESURE* 206

III.B.3 - *ESSAI DE L'ELECTRODE ENZYMATIQUE* 207

III.C - RÉSULTATS ET DISCUSSION 208

III.C.1 - *REPONSE DE L'ELECTRODE A UREASE* 208

III.C.2 - *PARAMETRES AFFECTANT LA REPONSE DE L'ELECTRODE* 209

III.C.3 - *EVOLUTION DES CONCENTRATIONS PENDANT LE TEMPS DE REPONSE DE L'ELECTRODE* 211

III.C.4 - *AUTRES ELECTRODES ENZYMATIQUES REALISEES* 212

III.D - CONCLUSION 216

CONCLUSION 218

BIBLIOGRAPHIE 221

SYMBOLES

a ..... Longueur d'un conduit perméable

c ..... Concentration du gaz

c_m, c_l, c_g .... Concentration du gaz dans la membrane, le liquide et la phase gazeuse

c_{i_1}, c_{i_2} ..... Concentration du constituant i dans la membrane aux deux faces de la membrane

c_{il_1}, c_{il_2} .... Concentration du constituant i dans le liquide aux deux faces de la membrane

d ..... Diamètre de la molécule gazeuse

d' ..... Diamètre d'un conduit cylindrique perméable

d_p ..... Diamètre des pores

D ..... Coefficient de diffusion du gaz en $\frac{cm^2}{s}$

$\overline{D}$ ..... Coefficient de diffusion effectif

D_m, D_l ..... Coefficient de diffusion du gaz dans la membrane et dans le liquide

D_p ..... Coefficient de diffusion à l'intérieur de l'espace des pores

D_K ..... Coefficient de diffusion pour l'écoulement de KNUDSEN

D_{AB} ..... Coefficient d'interdiffusion pour le mélange des composants A et B

e ou e_m ..... Epaisseur de la membrane

e_o ..... Epaisseur de la membrane élastique avant étirement

e_i ..... Epaisseur de la couche i

e_l ..... Epaisseur de la couche-limite de diffusion équivalente

E ..... Energie d'activation de diffusion

G ..... Coefficient de perméabilité globale ($= \frac{P}{e}$)

G' ..... Coefficient de perméabilité proportionnel à G. ($G' = \frac{v_1 P_1}{P}$)

J ..... Flux gazeux

J_i ..... Flux d'un constituant i

k_{+1}, k_{-1} ..... Constantes de vitesse de la réaction réversible $A + T \underset{\leftarrow}{\overset{\rightarrow}{}} AT$

k ..... Constante de vitesse d'absorption ou de désorption des gaz dissous à travers la membrane

K_m ..... Constante de MICHAELIS d'une enzyme

M ..... Masse moléculaire du gaz

n ..... Nombre de moles de gaz

N ..... Nombre de KNUDSEN ($= \frac{\lambda}{d_p}$)

p ..... Pression du gaz

p_i ..... Pression partielle du constituant gazeux i

p_l, p_g ..... Pressions du gaz dans le liquide, dans la phase gazeuse

p_1, p_2 ..... Pressions partielles du gaz dans la membrane aux deux faces de la membrane

p_l^0 ..... Pression partielle du gaz dans le liquide à l'instant initial (ou à l'entrée d'un conduit perméable)

p_l^d ..... Pression partielle du gaz dans le liquide à la sortie d'un conduit perméable

$\bar{p}$ ..... Pression moyenne du gaz

Δp_M ..... Pression de fluage d'une membrane élastique

Δp ..... Différence de pressions $p_1 - p_2$

P ..... Coefficient de perméabilité gazeuse en $\frac{cm^3 . cm}{s.cm^2.cm\ Hg}$

$\bar{P}$ ..... Coefficient de perméabilité "effectif"

P_m, P_l ..... Coefficients de perméabilité du gaz dans la membrane et dans le liquide

P_p ..... Coefficient de perméabilité du gaz à l'intérieur de l'espace des pores

P_i ..... Coefficient de perméabilité pour la couche i

P_e ..... Coefficient de perméabilité équivalente

q ..... Facteur de tortuosité

Q ..... Débit du gaz

Q_l ..... Débit du liquide

r ..... Rayon de la membrane étirée sous forme de ballon

R ..... Constante molaire des gaz parfaits

R' ..... Rayon d'un tuyau cylindrique perméable

R_e ..... Nombre de REYNOLDS

s ..... Section d'un conduit perméable

S, S_m ..... Surface de la membrane

δS ..... Surface élémentaire de la membrane

S_0 ..... Surface initiale d'une membrane élastique avant étirement

S_Φ ..... Valeur de la surface S correspondant à la pression de fluage de la membrane

t ..... Temps

T ..... Température absolue

T' ..... Contrainte appliquée à une membrane élastique

u_i ..... Mobilité de l'ion i

v ..... Vitesse linéaire d'écoulement ou de diffusion

V_m ..... Vitesse maximale d'une réaction enzymatique

v_1 ..... Vitesse linéaire d'écoulement à une extrémité d'un capillaire

$\bar{v}$ ..... Vitesse moléculaire thermique moyenne

V ..... Volume de la molécule gazeuse

V_p ..... Volume des pores

V_l ..... Volume du liquide

δW ..... Variation de l'énergie de contrainte pendant la déformation

x ..... Direction de l'écoulement ou de la diffusion

x_A ..... Fraction molaire de la phase amorphe d'un polymère

X_A ..... Fraction molaire du gaz A

α ..... Sélectivité réelle de la membrane

α_a ..... Sélectivité apparente de la membrane

β ..... Concentration du constituant à l'interface, ne traversant pas cette interface

ε ..... Facteur de porosité d'une membrane

λ ..... Libre parcours moyen du gaz à la pression p

η ..... Viscosité du mélange gazeux

μ ..... Viscosité du liquide

ζ ..... Coefficient de friction externe

Φ ..... Variation relative de la surface $\frac{\Delta S}{S_0}$ correspondant à la pression de fluage d'une membrane élastique

ρ ..... Densité du gaz à la pression p

ρ' ..... Densité du liquide

σ ..... Constante de solubilité du gaz en $\frac{cm^3}{cm^3 . cm\ Hg}$

σ_m , σ_l ..... Constantes de solubilité du gaz dans la membrane et dans le liquide

σ_{l_1}, σ_{l_2} ..... Constantes de solubilité du gaz dans les liquides donneur et récepteur

σ'' ..... Coefficient de POISSON pour les milieux déformables $(= -\frac{dr}{r} \Big/ \frac{de}{e})$

σ' ..... $\frac{V_m}{K_m} \cdot \frac{e^2}{D_S}$

θ ..... Time-lag

INTRODUCTION

Depuis qu'on a pris conscience de l'intérêt que peuvent présenter les membranes perméables aux gaz, on a cherché à améliorer leur perméabilité. Que ce soit dans la réalisation d'installations de séparation de gaz ou d'oxygénateurs sanguins, une perméabilité élevée des membranes facilite l'extraction des gaz et permet de ce fait une réduction de la surface de membrane nécessaire.

Dans la séparation des gaz, la sélectivité des membranes va souvent en sens inverse de la perméabilité. En l'absence d'une théorie fondamentale expliquant le passage préférentiel d'un gaz à travers un matériau plastique, les recherches se sont arrêtées au stade des essais systématiques de mesure de perméabilité des membranes dès leur apparition sur le marché. On ne s'est guère attaché à l'étude de la perméabilité en fonction du diamètre des pores et de l'état de contrainte. Cela peut s'expliquer par l'hétérogénéité des membranes poreuses qui comportent souvent dans leur structure plusieurs types de pores : macropores et micropores. Par suite, l'étude de l'écoulement des gaz n'a été menée qu'en fonction de leur pression moyenne c'est-à-dire de leur libre-parcours moyen. De même, dans le cas des membranes non-poreuses, la plupart des études de perméation gazeuse sont effectuées en fonction

des paramètres tels que la température, pression, taille des molécules gazeuses ... Or les membranes, qu'elles soient plastiques (chambres à air des pneumatiques) ou biologiques (membranes alvéolaires) sont généralement soumises à des contraintes mécaniques. Il est donc intéressant de faire une étude de perméabilité en fonction de l'étirement, de préférence sous forme sphérique pour se rapprocher de leurs conditions de fonctionnement pratique.

Lorsque la membrane est en contact avec un liquide, le transfert des gaz dissous s'effectue suivant un mécanisme différent en raison de la résistance à la diffusion opposée par la phase liquide, résistance qui est due à la couche-limite de diffusion au contact de la membrane. En pratique, il arrive souvent que cette résistance soit très supérieure à celle opposée par la membrane, surtout lorsque celle-ci devient très perméable ou très mince : c'est le cas des membranes naturelles comme les membranes alvéolaires dont l'épaisseur est de l'ordre de 4 microns. Comme l'épaisseur des couches-limites de diffusion est parfois très faible (quelques dizaines de microns) la mesure directe de cette épaisseur, bien que très intéressante, reste délicate et demande une technique particulière. Par la notion de couche-limite de diffusion équivalente, nous voulons introduire une grandeur directement liée au transfert gazeux et déterminable aisément à partir des paramètres cinétiques (flux, coefficient de perméabilité,

gradient de pression ...) Cette couche-limite de diffusion équivalente nous permettra d'expliquer non seulement la résistance supplémentaire opposée par la phase liquide au transfert gazeux, mais encore les phénomènes de transport facilité en présence de transporteur. C'est le cas du transport de CO_2 sous forme de HCO_3^- augmentant ainsi la valeur du flux gazeux résultant.

L'utilisation des enzymes incorporées dans les membranes permet des apports intéressants dans la technologie des prothèses extracorporelles. Malgré de récents progrès dans la réalisation des membranes très perméables, un oxygénateur demande encore 4 à 6 m^2 de membrane pour l'oxygénation totale d'un adulte. L'anhydrase carbonique greffée sur membrane hydrophobe accélérera l'évacuation du CO_2 , alors que la catalase fixée sur support hydrophile permettra d'envisager un modèle de membrane génératrice d'oxygène à partir de l'eau oxygénée.

Les enzymes agissant au niveau des membranes trouvent aussi d'autres applications, en particulier dans le domaine de la chimie analytique. Dans l'étude des capteurs chimiques, nous allons essayer de dégager les paramètres de diffusion et de réaction au niveau de la couche-active permettant d'interprêter la réponse de l'électrode et d'ouvrir ainsi la voie au dosage spécifique des métabolites en milieu biologique.

L'exposé de notre travail sera divisé en trois chapitres :

Le Chapitre I : traite de la perméation gazeuse à travers les membranes poreuses et non-poreuses. Cette étude sera effectuée en particulier en fonction du diamètre des pores et de l'état de contrainte mécanique, en vue de la séparation des gaz.

Le Chapitre II : concerne les gaz dissous dans les liquides et leur transfert à travers les membranes. Il sera surtout consacré à l'étude et à la détermination des épaisseurs des couches-limites de diffusion équivalentes dans les différentes conditions de transfert gazeux afin d'expliquer les phénomènes de transport facilité.

Le Chapitre III : expose l'étude et la réalisation de modèles de membrane oxygénatrice et de capteurs chimiques à l'aide des membranes porteuses d'enzymes.

C H A P I T R E I

PERMEATION GAZEUSE A TRAVERS LES MEMBRANES

SEPARATION DES GAZ

I - INTRODUCTION

Depuis le siècle dernier, on a déjà remarqué que certaines substances étaient plus perméables que d'autres vis-à-vis d'un gaz et que différents gaz ne traversaient pas une même substance à la même vitesse [1]. Pour des mélanges de gaz, certains modes d'écoulement donnaient lieu à des séparations alors que d'autres ne le donnaient point. Il apparaît ainsi des méthodes plus ou moins perfectionnées de séparations industrielles de gaz par filtration à travers les parois poreuses (CO et H_2 [2], Ne^{20} et Ne^{22} [3], $U^{235}F_6$ et $U^{238}F_6$ [4-5]. L'effet séparatif est très faible et nécessite une cascade à plusieurs étages. On est amené à réduire la taille des pores, ce qui abaisse la vitesse d'écoulement à celle d'une diffusion mais on gagne souvent en sélectivité. Cette diffusion vraie dépend non seulement de la mobilité des molécules ou atomes de gaz, mais aussi de leur solubilité dans le solide. C'est le cas de la perméation gazeuse à travers les membranes plastiques et métalliques. Il faut donc passer en revue les différents modes d'écoulement de gaz à travers les milieux poreux pour dégager ceux qui sont susceptibles de donner lieu à une séparation vraie des gaz sans pour autant affecter de façon importante le débit gazeux.

Une séparation efficace des gaz conduit à des applications multiples (enrichissement de l'oxygène de l'air [44], extraction de l'hélium à partir des gaz naturels, concentration de certains mélanges gazeux...), mais elle est concurrencée dans la pratique par des tonnages d'oxygène obtenu à partir de l'air liquide, par la liquéfaction industrielle de l'hélium [37]. Par contre, on a développé la séparation de l'hydrogène par perméation à travers les membranes métalliques de palladium, stabilisé par l'argent, extrêmement sélectives vis-à-vis de l'hydrogène. Le procédé permet de pousser plus loin la purification de l'hydrogène difficilement réalisable par des méthodes cryogéniques. Cet hydrogène très pur est nécessaire au fonctionnement normal des piles à combustibles surtout des récentes piles à électrolyte alcalin qui ne supportent pas certaines impuretés telles que le gaz carbonique.

II - PARTIE THÉORIQUE

II.A LOIS DE L'ECOULEMENT DES GAZ DANS LES MEMBRANES POREUSES

Si une molécule de gaz parcourt, entre deux chocs successifs avec les molécules voisines, une longueur moyenne λ , on appelle λ le libre parcours moyen du gaz qui s'exprime en première approximation par la relation [6] :

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\ cd^2}$$

c = nombre de molécules par unité de volume

d = diamètre de la molécule

Comme c est proportionnel à la pression, le libre parcours moyen d'un gaz est inversement proportionnel à la pression à une température donnée. Le libre parcours moyen des gaz sous la pression atmosphérique est voisin de 0,1 µ.

Si un gradient de pression provoque un écoulement, le flux d'écoulement linéaire est proportionnel

à ce gradient :

$$J = B' \frac{\partial p}{\partial x}$$

(l'écoulement étant parallèle à l'axe des x)

On peut distinguer trois types d'écoulements suivant le nombre de KNUDSEN, c'est-à-dire le rapport du libre parcours moyen λ du gaz au diamètre des pores de la membrane d_p :

$$N = \frac{\lambda}{d_p}$$

-Si la résistance à l'écoulement est entièrement dûe à la force de viscosité, on a un écoulement visqueux. Ceci implique que le libre parcours moyen λ du gaz est petit par rapport au diamètre des pores d_p. L'interdiffusion des molécules gazeuses sera donc faible vis-à-vis de l'écoulement [7].

-Si la pression du gaz s'écoulant dans les pores décroît jusqu'à ce que le libre parcours moyen λ soit de l'ordre de grandeur du diamètre d_p des capillaires, une transition dans le mode d'écoulement se produit, le flux expérimental est supérieur à celui donné par la loi de POISEUILLE. On attribue ce phénomène au glissement des molécules de gaz aux parois des pores [8].

-Si on diminue encore la pression jusqu'à ce que le libre parcours moyen λ soit beaucoup plus grand que le diamètre du pore, la viscosité ne joue aucun rôle dans l'écoulement car il n'y a plus d'intercollision des molécules entre elles. Les chocs ne se font qu'entre molécules et parois. Ce processus de type KNUDSEN est en réalité un écoulement moléculaire libre car les flux de "diffusion" des différents constituants d'un mélange gazeux ne sont proportionnels qu'à leurs propres coefficient de diffusion et gradient de pression partielle.

II.A.1 - Ecoulement visqueux (region de POISEUILLE)

$$\lambda << d_p \quad (N \to 0)$$

La loi de POISEUILLE détermine la vitesse linéaire v_1 en fonction de la pression p_1 à une extrémité du capillaire et du diamètre d_p du capillaire :

$$v_1 \, p_1 = \frac{d_p^{\,2}}{64\eta} \frac{\partial p^2}{\partial x} \qquad \text{(I-1)}$$

où η est la viscosité du mélange qui dépend du libre parcours moyen λ . Le produit $v_1 \, p_1$ est proportionnel au flux $J = v_1 \, c_1$ car $p_1 = c_1 \, RT$. Dans le cas des molécules sphériques rigides, on a la relation [9] :

$$\lambda = \frac{2\eta}{\rho \bar{v}} = \frac{\eta}{\bar{p}} \sqrt{\frac{\pi RT}{2M}}$$

où $\bar{v}$ est la vitesse moléculaire thermique moyenne. ρ , $\bar{p}$, M sont les densité, pression moyenne, masse moléculaire du gaz.

On note que pour un gaz donné, λ est inversement proportionnel à la pression moyenne $\bar{p}$.

L'intégration de l'équation (I-1) donne, pour une épaisseur de membrane e et une différence de pression Δp :

$$(I\text{-}2) \qquad G' = \frac{v_1 \, p_1}{\Delta p} = + \frac{d_p^{\,2}}{32\eta} \frac{\bar{p}}{e}$$

On peut encore écrire :

$$G' = \frac{v_1 \, (c_1 \, RT)}{\Delta p}$$

comme la perméabilité globale de la membrane est $G = \frac{v_1 \, c_1}{\Delta p}$, G' *est proportionnelle à G.* $G' = G.RT$

Pour les mêmes gradients de pression $\frac{\Delta p}{e}$ et diamètre des pores d_p, la variation de $\frac{v_1 \, p_1}{\Delta p}$ est linéaire en fonction de la pression moyenne régnant dans la membrane.

De même, si on fixe le gradient de pression et la pression moyenne pour un gaz donné, la vitesse d'écoulement est proportionnelle au carré du diamètre des pores.

Si on considère que dans la plupart des cas, le rapport $\frac{\Delta p}{\bar{p}}$ est très petit, on peut assimiler p_1 à $\bar{p}$ et l'équation (I-2) peut se simplifier :

$$v_1 = + \frac{d_p^2}{32\eta} \frac{\Delta p}{e}$$

Le flux d'écoulement s'en déduit en multipliant par la concentration c_1 la vitesse linéaire v_1 :

$$J = v_1 c_1 = + \frac{c_1 d_p^2}{32\eta} \frac{\Delta p}{e}$$

Dans le cas d'un mélange de gaz, le flux J_i d'écoulement du constituant i est :

$$J_i = v_1 c_i$$

comme $c_i = \frac{n_i}{V} = \frac{p_i}{RT}$, on a :

(I-3)
$$\boxed{J_i = + \frac{p_i}{32\eta RT} d_p^2 \frac{\Delta p_i}{e}}$$

Ainsi tous les constituants du mélange s'écoulent à la même vitesse linéaire quelle que soit leur pression partielle ou leur concentration. Un tel mode d'écoulement ne donne lieu à aucune séparation de gaz.

II.A.2 - Ecoulement par glissement (region de transition POISEUILLE-KNUDSEN)

$$\lambda \sim d_p \quad (N \sim 1)$$

Si la pression moyenne décroît jusqu'à ce que la valeur de λ soit voisine de celle du diamètre des pores, il faut ajouter un terme supplémentaire à la relation de POISEUILLE pour avoir le flux expérimental.

La relation (I-1) devient [8] :

$$v_1 \, p_1 = - \frac{d_p^{\,2}}{64\eta} \frac{\partial(p^2)}{\partial x} - \frac{d_p}{8\zeta} \frac{\partial(p^2)}{\partial x}$$

où ζ est le coefficient de friction externe qui est lié à la vitesse moléculaire thermique moyenne $\bar{v}$ par la relation [10] :

$$\zeta = \frac{1}{2} \rho \bar{v} \frac{f_1}{2 - f_1}$$

où f_1 est la fraction de molécules subissant une réflexion diffuse aux parois du capillaire. f_1 dépend de la nature du gaz considéré et de la surface solide.

Comme la vitesse moléculaire thermique moyenne est égale à :

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8\,RT}{\pi\,M}}$$

On a :

$$\zeta = \bar{p} \sqrt{\frac{2M}{\pi RT}} \frac{f_1}{2 - f_1}$$

et $$v_1 p_1 = - \frac{d_p^2}{64\eta} \frac{\partial p^2}{\partial x} - \frac{d_p}{8\bar{p}} \sqrt{\frac{\pi RT}{2M}} \frac{2 - f_1}{f_1} \frac{\partial p^2}{\partial x}$$

Pour toute l'épaisseur e de la membrane subissant une différence de pression Δp, on a :

(I-4) $$\frac{v_1 p_1}{\Delta p} = \frac{d_p^2}{32\eta} \frac{\bar{p}}{e} + \frac{d_p}{4e} \sqrt{\frac{\pi RT}{2M}} \frac{2 - f_1}{f_1}$$

Le deuxième terme de l'équation (I-4) précédente augmente quand la pression diminue et par suite devient d'autant plus important que le premier terme tend vers 0. Ce qui explique les valeurs plus élevées du flux expérimental.

Par contre, quand la pression augmente, c'est le premier terme qui l'emporte et on retrouve la loi simplifiée de POISEUILLE donnée par la relation (I-2).

II.A.3 - ECOULEMENT MOLECULAIRE LIBRE (REGION DE KNUDSEN)

$$\lambda \gg d_p \quad (N \text{ élevé})$$

Le deuxième terme de l'équation (I-4) varie d'une manière complexe avec la pression et le diamètre des pores. On peut dire brièvement que quand $\frac{d_p}{\lambda}$ tend vers zéro, on a [17 - 18] :

$$\frac{d_p}{4e}\sqrt{\frac{\pi\ RT}{2M}}\ \frac{2-f_1}{f_1} \rightarrow \frac{1}{3}\ \frac{d_p}{e}\sqrt{\frac{8\ RT}{\pi\ M}}\ \frac{2-f_0}{f_0}$$

Quand $\frac{d_p}{\lambda} \rightarrow 0$, on a soit $p \rightarrow 0$, ou $d_p \rightarrow 0$, l'équation (I-4) en tout cas perd son premier terme et devient :

(I-5a) $$\frac{v_1\ p_1}{\Delta p} = \frac{1}{3}\ \frac{d_p}{e}\sqrt{\frac{8\ RT}{\pi\ M}}\ \frac{2-f_0}{f_0}$$

C'est l'équation de diffusion de KNUDSEN.

Les valeurs expérimentales de f_0 sont voisines de 1 [11], ce qui conduit à l'équation approchée de KNUDSEN :

(I-5b) $$\frac{v_1\ p_1}{\Delta p} = \frac{1}{3}\ \frac{d_p}{e}\sqrt{\frac{8\ RT}{\pi\ M}}$$

Pour obtenir le coefficient de diffusion de KNUDSEN D_K, on part de la définition :

$$v_1 \, p_1 = D_K \frac{\partial p}{\partial x}$$

ou encore pour toute l'épaisseur e de la membrane :

$$v_1 \, p_1 = D_K \frac{\Delta p}{e}$$

Ce qui conduit avec l'équation (I-5a) à :

(I-6a) $$D_K = \frac{1}{3} d_p \sqrt{\frac{8 \, RT}{\pi \, M}} \frac{2 - f_0}{f_0}$$

dont la valeur approchée :

(I-6b) $$D_K = \frac{1}{3} d_p \sqrt{\frac{8 \, RT}{\pi \, M}}$$

Le flux de diffusion du constituant i

$$J_i = v_i \, c_i = v_i \frac{p_i}{RT} = \frac{1}{3} \frac{d_p}{RT} \sqrt{\frac{8 \, RT}{\pi \, M}} \cdot \frac{\Delta p_i}{e}$$

$$\boxed{J_i = \frac{2 \, d_p}{3} \sqrt{\frac{2}{\pi \, RT \, M}} \frac{\Delta p_i}{e}}$$

Ce flux est indépendant de la pression moyenne du gaz.

La relation précédente montre que les différents constituants d'un mélange diffusent, pour un même gradient de pression partielle, à une vitesse inversement proportionnelle à la racine carrée de leur masse moléculaire. On retrouve ainsi l'ancienne loi de GRAHAM [12].

La figure 1 représentant la variation de $\frac{v_1 p_1}{\Delta p}$ en fonction de la pression moyenne $\bar{p}$ donne les différents modes d'écoulement à travers un capillaire circulaire [17] suivant le rapport $\frac{d_p}{\lambda}$.

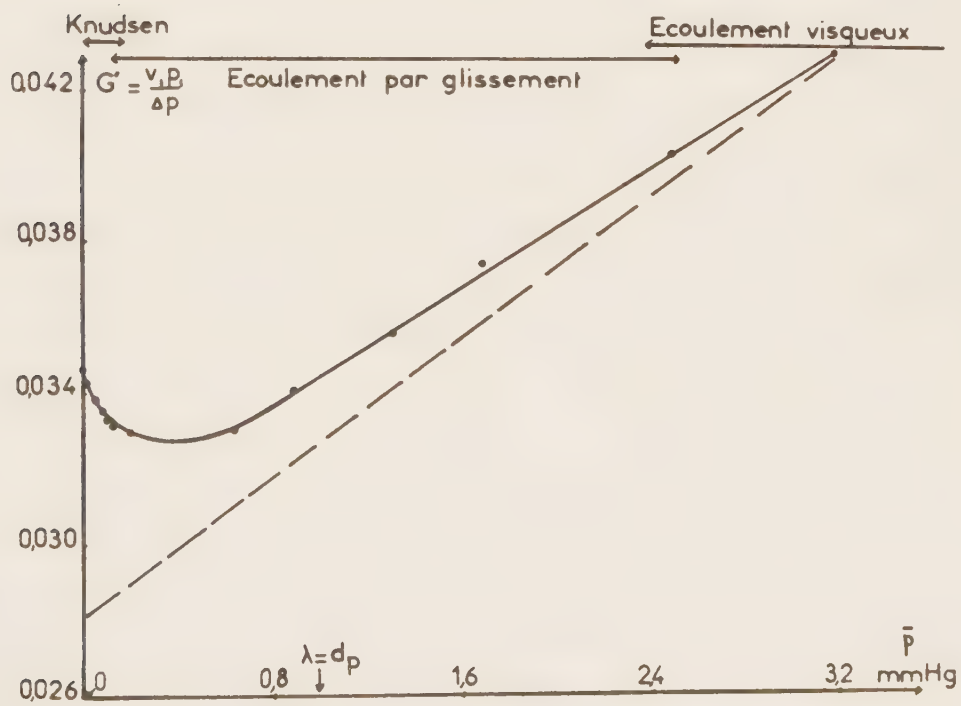


FIG. 1 : VARIATION DE G' EN FONCTION DE LA PRESSION MOYENNE $\bar{p}$ POUR UN ECOULEMENT A TRAVERS UN CAPILLAIRE CIRCULAIRE (CARMAN [17]).

Aux pressions élevées où $\lambda << d_p$, c'est la loi de POISEUILLE qui prédomine (écoulement visqueux). La courbe passe par un minimum quand $\lambda \sim d_p$ (région de transition) avant de tendre vers une valeur limite pour l'écoulement de KNUDSEN.

II.A.4 - ECOULEMENT PAR DIFFUSION EN L'ABSENCE DE GRADIENT DE PRESSION TOTALE (PHENOMENE D'INTERDIFFUSION)

Si on balaie de part et d'autre d'une membrane poreuse, par deux gaz de nature différente A et B, mais à une même pression p, on réalise une diffusion de gaz suivant leur propre gradient de pression partielle [18]. La diffusion est de type fickéen mais le coefficient de diffusion varie suivant le rapport $\frac{\lambda}{d_p}$ (ou nombre de KNUDSEN) [13 - 14].

A faible pression ($N > 10$), il se produit une diffusion pure de KNUDSEN dont le coefficient de diffusion est le même que celui en présence d'un gradient de pression totale :

$$D_K = \frac{1}{3} d_p \sqrt{\frac{8\,RT}{\pi\,M}}$$

A pression élevée ($N < 10^{-2}$), la diffusion se fait comme si les pores n'existaient plus, c'est la diffusion moléculaire pour le système A - B dont D_{AB} est le coefficient de diffusion. Les deux gaz diffusent en sens inverse à la même vitesse [16]. Il en résulte l'existence d'un seul coefficient de diffusion : c'est le coefficient d'interdiffusion : D_{AB} .

Quand le nombre de KNUDSEN est compris entre 10^{-2} et 10 ($10^{-2} < N < 10$), on est dans une région de transition entre la diffusion de KNUDSEN et la diffusion moléculaire. Le flux de gaz A à travers la membrane poreuse est :

$$(I\text{-}7) \qquad J_A = - \frac{D \cdot \partial c_A}{\partial x} = - D \frac{p}{RT} \frac{\partial X_A}{\partial x}$$

Le coefficient de diffusion D dépendant à la fois du coefficient de diffusion de KNUDSEN et du coefficient d'interdiffusion D_{AB} [14] :

$$(I\text{-}8) \qquad \frac{1}{D} = \frac{1 - \alpha' X_A}{D_{AB}} + \frac{1}{D_{KA}}$$

où α' représente le rapport des flux $\frac{J_A - J_B}{J_A}$

X_A représente la fraction molaire du gaz A

Les deux équations précédentes donnent par intégration :

$$(I\text{-}9) \qquad J_A = \frac{D_{AB}\, P}{\alpha' RTe} \ln \left(\frac{1 - \alpha' X_{A_1} + D_{AB}/D_{KA}}{1 - \alpha' X_{A_2} + D_{AB}/D_{KA}} \right)$$

e est l'épaisseur de la membrane

X_{A_1} et X_{A_2} sont les fractions molaires de A de part et d'autre de la membrane.

Si les deux gaz A et B possèdent des coefficients de diffusion de KNUDSEN D_K voisins (gaz de densités proches), les deux flux J_A et J_B sont peu différents et on est ramené à l'ancienne équation de BOSANQUET [15].

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_K}$$

Le phénomène de l'interdiffusion de deux gaz à travers les membranes poreuses peut être traité aussi par la thermodynamique des processus irréversibles en faisant intervenir les coefficients de friction [16].

II.A.5 - ECOULEMENT PAR DIFFUSION MIXTE EN PRESENCE D'UN GRADIENT DE PRESSION TOTALE

(REGION DE TRANSITION ENTRE LA DIFFUSION DE KNUDSEN DANS LES MEMBRANES POREUSES ET LA DIFFUSION DE FICK DANS LES MEMBRANES NON-POREUSES).

Ce type de diffusion n'a pas encore été étudié.

Il se produit lorsqu'on dépose sur un support poreux un polymère tel que du silicone : on arrive à un bouchage progressif des pores. A faible dépôt, la diffusion est principalement de type KNUDSEN. Si on continue à déposer le polymère, on arrive finalement au bouchage complet des pores et c'est la diffusion de FICK à travers les membranes non-poreuses qui l'emporte car le polymère offre une résistance plus élevée au transfert de gaz que l'espace poreux.

Entre ces deux états limites, c'est le domaine de transition qui correspond au bouchage partiel des pores. Les pores non bouchés continuent à diffuser les gaz suivant une vitesse proportionnelle à la racine carrée des densités (loi de KNUDSEN) et les pores bouchés commencent à les diffuser suivant une vitesse proportionnelle à la solubilité des gaz dans le polymère déposé. Ce sont,

en fait, des résistances en parallèle à la diffusion. La diffusion s'effectue à travers la membrane avec un coefficient de diffusion variable :

$$D = aD_K + bD_F \qquad \text{(I-10)}$$

où a et b étant des paramètres dépendant de la quantité de polymère déposé, D_K et D_F étant les coefficients de KNUDSEN et de FICK correspondants.

Expérimentalement, la perméation avec des mélanges de gaz tels que le mélange $CO_2 + H_2$ à travers du silicone déposé sur un support poreux, illustre bien ce type de diffusion mixte.

A très faible dépôt, l'hydrogène passe préférentiellement à cause de sa faible masse moléculaire, quand le dépôt est plus important pour former une couche quasi-homogène c'est le gaz carbonique qui diffuse plus vite à travers la membrane.

On voit ainsi l'importance d'un tel mode de diffusion dans la recherche appliquée par des combinaisons possibles entre différents types de supports poreux avec différents types de polymères. On modifie ainsi complètement le comportement de la membrane en

agissant sur les paramètres a et b de l'équation (I-10). A l'inverse des membranes multicouches où les résistances à la diffusion s'effectue en série, elles se font ici en parallèle.

II. B - LOIS DE LA DIFFUSION DES GAZ DANS LES MEMBRANES NON - POREUSES

On définit les membranes non-poreuses comme membranes ayant une structure suffisamment compacte où les espaces libres entre deux atomes ou molécules sont de l'ordre de grandeur des liaisons (quelques angstroems). La diffusion des gaz dans de telles membranes est analogue à la diffusion des solutés dans un liquide. D'où l'application de la diffusion fickéenne :

II.B.1 - APPLICATION DE LA LOI DE FICK

La perméation gazeuse à travers les membranes non-poreuses fait intervenir cinq phénomènes successifs :

1. Condensation du gaz à la surface de la membrane en amont.

2. Dissolution du gaz dans la membrane.

3. Sa diffusion à l'intérieur de la membrane.

4. Sa désorption de l'autre côté de la membrane.

5. Sa dispersion dans l'atmosphère en aval.

L'étape la plus lente est en général celle de la diffusion. Ceci fait négliger la présence des couches-limites de part et d'autre de la membrane et la phase d'absorption et de désorption.

En régime permanent, le flux de diffusion obéit à la première loi de FICK [19] :

$$\vec{J} = - D \, \vec{\text{grad}} \, c$$

qui se simplifie en :

$$J = - D \frac{\partial c}{\partial x} \qquad \text{(I-11)}$$

dans le cas des membranes, D étant le coefficient de diffusion.

Or, la concentration du gaz en solution dans la plupart des polymères obéit à la loi de HENRY aux

pressions d'utilisation [22] :

(I-12) $$c = \sigma p$$

p étant la pression partielle du gaz

σ sa constante de solubilité

La dérivée de la relation précédente donne :

$$dc = \sigma \, dp$$

D'où :

$$J = - D \frac{\partial c}{\partial x} = - D \sigma \frac{\partial p}{\partial x}$$

(I-13) $$J = + D \sigma \frac{\Delta p}{e}$$

e étant l'épaisseur de la membrane.

La perméabilité d'une membrane est définie comme étant égale à la valeur du flux de diffusion J lorsque Δp et e sont égales à l'unité.

$$P = D \sigma$$

Par suite :

$$J = P \frac{\Delta p}{e}$$

Le débit gazeux traversant toute la membrane :

$$Q = J \; S = P \; S \frac{\Delta p}{e}$$

Unités :

J en $\frac{cm^3\ PTN}{s\ .\ cm^2}$

P en $\frac{cm^3\ PTN\ .\ cm}{s.cm^2.cm\ Hg}$ ou $\frac{cm^2}{s.cm\ Hg}$

D en $cm^2\ s^{-1}$

σ en $\frac{cm^3\ PTN}{cm^3\ .cm\ Hg}$

S en cm^2

Les valeurs de perméabilité peuvent être connues par la détermination des flux de gaz à l'état stationnaire.

DAYNES [20] et BARRER [21] ont trouvé une méthode appelée méthode du "time-lag" permettant de déterminer la valeur du coefficient de diffusion dans la membrane en régime d'établissement.

En partant de la deuxième loi de FICK :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \qquad \text{(I-14)}$$

On détermine la concentration c en un point quelconque de la membrane en fonction du temps. Le temps θ

mis pour atteindre théoriquement le régime stationnaire s'en déduit [23] :

$$(I\text{-}15) \qquad \theta = \frac{e^2}{6D}$$

e étant l'épaisseur de la membrane.

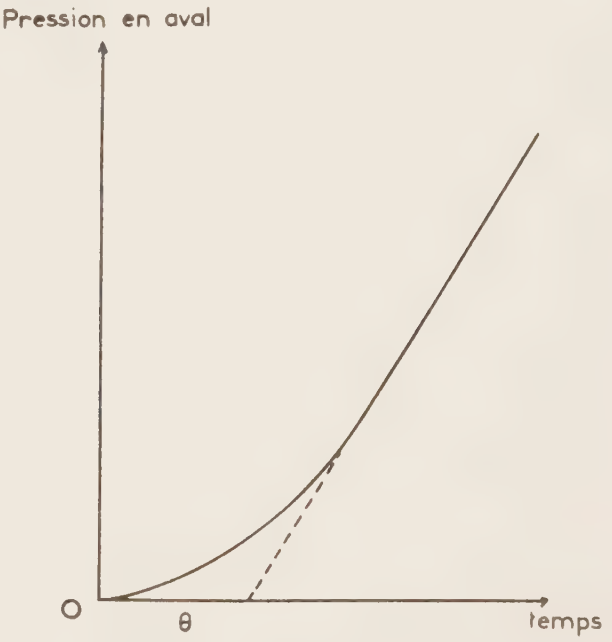


FIG. 2 : DETERMINATION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION D DU GAZ A L'INTERIEUR DE LA MEMBRANE PAR LE TEMPS DE PERCAGE (TIME-LAG) : $\theta = \frac{e^2}{6D}$

En pratique, il suffit de suivre l'évolution de la pression du gaz en aval de la membrane en fonction du temps (Figure 2). L'avantage de la méthode est de donner à la fois les coefficients de perméabilité et de diffusion.

En ce qui concerne la séparation des gaz, seules nous intéressent les valeurs de perméabilité car elles commandent directement les flux de gaz. Nous allons voir comment varie la perméabilité en fonction des différents paramètres autres que la solubilité et le coefficient de diffusion.

II.B. 2 - INFLUENCE DES DIFFERENTS FACTEURS SUR LA PERMEABILITE

II.B.2 a - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

Tout comme les coefficients de diffusion, les coefficients de perméabilité sont fonction exponentielle de la température [21] :

$$P = P_0 \, Exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

où E est l'énergie d'activation

Comme pour les diffusions dans les liquides, les énergies d'activation de perméation à travers les membranes organiques non-poreuses sont relativement peu élevées et varient dans une gamme plutôt restreinte de 6 000 à 12 000 calories par mole. Elles augmentent en général avec le degré de rigidité de la membrane [25]. BARRER a montré que la perméabilité à travers les réseaux élastiques varie peu avec la température en raison des faibles énergies d'activation.

II.B.2 b - INFLUENCE DE LA PRESSION

Dans le cas général, la pression n'agit pas sur la perméabilité ainsi que sur les coefficients de diffusion et de solubilité. Autrement dit, le flux de diffusion est fonction linéaire de la pression

$$J = K \Delta p$$

Toutefois, certains systèmes comme celui de la vapeur d'eau-nylon 6, ne suivent plus la relation précédente [26], on l'explique par l'influence plastifiante de la vapeur d'eau sur du nylon 6.

Dans le cas particulier de l'hydrogène, la perméation à travers les métaux (palladium, platine, fer) se fait généralement sous forme d'atomes ou de protons [28]. Le flux de diffusion n'est alors proportionnel qu'à la racine carrée de la pression expérimentalement :

$$J = - \frac{D\sigma}{e} \left(\sqrt{p_2} - \sqrt{p_1} \right)$$

Or, par définition :

$$J = - P_{H_2} \frac{\Delta p}{e} \quad \text{ou} \quad J = - P_{H_2} \frac{p_2 - p_1}{e}$$

d'où la relation entre les valeurs expérimentales et théoriques :

(I-16) $$P_{H_2} = \frac{D \sigma}{\sqrt{p_2} + \sqrt{p_1}}$$

Si le flux de diffusion de l'hydrogène à travers les métaux augmente avec la pression, sa perméabilité diminue par contre avec la pression.

II.B.2 c - INFLUENCE DE LA CRISTALLINITE

Dans un polymère on peut supposer qu'il existe deux phases : la phase cristalline et la phase amorphe. MICHAELS et PARKER [27] montraient que dans le système polyéthylène-eau, la perméabilité décroissait quand la cristallinité augmentait de volume de 43 à 82 %. On l'explique par le fait que les cristaux bloquent la mobilité des chaînes des polymères, augmentant ainsi la barrière de potentiel, et par suite, l'énergie d'activation de diffusion du gaz.

BENT [29] montrait que la perméabilité d'un polymère en partie cristalline est directement proportionnelle à la fraction x_a de la phase amorphe.

(I-17) $$P = \sigma D = D \sigma_a x_a$$

$$P = P_a x_a$$

Il est donc intéressant d'étudier la variation de la perméabilité des gaz à travers des membranes très élastiques (caoutchouc naturel) en fonction de leur étirement. En effet, pour les élastomères, l'étirement augmente la cristallinité (facteur défavorable à la diffusion mais augmente aussi la surface et diminue l'épaisseur (facteurs favorables). Lequel de ces trois facteurs prédomine sur la diffusion ? Les résultats montreront que c'est le facteur cristallinité qui finit par l'emporter.

II.B.2 d - INFLUENCE DE LA TAILLE DES MOLECULES GAZEUSES

CRANK et PARK étudiaient la diffusion à travers du polystyrène des halogénométhanes [36]. Ils trouvaient que le coefficient de diffusion est fonction exponentielle du volume du gaz pénétrant : V [30]

$$D = D_0 \exp(\alpha'' V)$$

PRAGER et LONG [31] trouvaient que les valeurs du coefficient de diffusion sont plus faibles pour les alcanes ramifiés que pour les alcanes normaux.

II.B. 3 - CAS DES MEMBRANES MULTICOUCHES

Certains composés ont une affinité particulière pour les molécules gazeuses et permettent ainsi des transports sinon facilités du moins sélectifs de ces gaz. Toutefois, ils ne se prêtent pas mécaniquement à la mise sous forme de membranes. Alors on les dépose par des procédés divers (pulvérisation, condensation sous vide...) sur des supports poreux. On réalise ainsi des membranes bi ou multicouches suivant le but de l'opération.

Les composés déposés peuvent être du palladium, du fer, de l'argent... et même du silicone. Le palladium est spécifique de l'hydrogène car l'hydrogène fournit des électrons dans les bandes non-saturées du palladium[32] et traverse plus rapidement le métal. De même l'azote migre dans le fer ou le molybdène par formation et décomposition successive des nitrures et l'azote diffuse dans l'argent par formation intermédiaire d'oxydes instables [33]. Les zéolithes fournissent par déshydratation une structure poreuse capable de favoriser le transport de l'ammoniac [34] ou de la vapeur d'eau.

Le dépôt de palladium par condensation sous vide sur un support poreux pourrait faciliter le transfert d'hydrogène.

Dans la diffusion des gaz à travers les membranes multicouches, les molécules gazeuses traversent successivement les différentes couches qui représentent ainsi des résistances en série à la diffusion. Comme le rapport de l'épaisseur au coefficient de perméabilité est équivalent à une résistance, on a la relation :

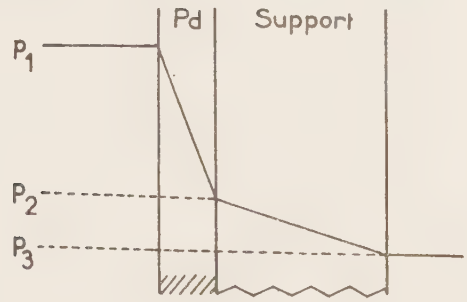
$$\frac{e}{P} = \sum_i \frac{e_i}{P_i} \qquad \text{(I-18)}$$

e_i et P_i étant l'épaisseur et la perméabilité de la couche i.

La relation montre que la perméabilité de la membrane multicouches ne varie pas avec l'ordre des couches quand leur perméabilité est indépendante de la pression (cas général). Par contre, si la perméabilité d'une couche est fonction de la pression et, comme la diffusion se fait suivant un gradient de pression, la perméabilité de la membrane dépend de la position de cette couche par rapport aux autres, et bien entendu de la pression de diffusion.

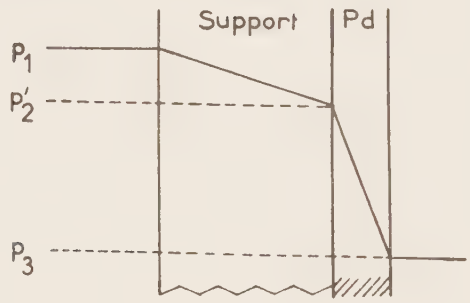
Si nous déposons une couche de palladium sur une membrane, nous allons montrer que la perméabilité de cette couche varie suivant que la couche de palladium est en amont ou en aval de la membrane.

-si la couche de palladium est en amont :



(a)

-si le palladium est en aval :



(b)

FIG. 3 : PROFIL DE PRESSION PARTIELLE DE L'HYDROGENE
A TRAVERS UNE MEMBRANE MULTICOUCHE (PALLADIUM + SUPPORT)
3 a : Pd EN AMONT DU SUPPORT
3 b : Pd EN AVAL DU SUPPORT

$$P_{H_2/Pd} = \frac{D\ \sigma}{\sqrt{p'}_2 + \sqrt{p}_3} > P_{H_2/Pd} = \frac{D\ \sigma}{\sqrt{p}_1 + \sqrt{p}_2}$$

Pd en aval Pd en amont

Comme $\sqrt{p'}_2 + \sqrt{p}_3 < \sqrt{p}_1 + \sqrt{p}_2$, la perméabilité de la couche de palladium est plus élevée lorsque celle-ci se trouve en aval du support.

L'augmentation de perméabilité vis-à-vis de H_2 entraîne une augmentation de sélectivité car la perméabilité des autres gaz est indépendante de la pression.

III - PARTIE EXPÉRIMENTALE

III.A- MÉTHODES DE MESURE

Les méthodes de mesure de perméabilité reposent sur les mesures de variation de pression et de volume.

Pour les membranes à très faible perméabilité, ELDER [40] et SHUMAN [41] proposaient de mesurer en fonction du temps l'abaissement de la pression appliquée, à volume constant, à une membrane du côté amont.

On peut encore utiliser l'appareil de SCHUMACHER et FERGUSSON [42] à joint de mercure éliminant ainsi tout risque de fuite. On lit l'augmentation de pression en aval de la membrane avec un manomètre à mercure muni d'un microscope micrométrique. L'appareillage de DE BOER et FAST [35] ou de BARRER [21] avec une jauge de pression de Mc LEOD permet, par la méthode du "time-lag" d'obtenir les valeurs des coefficients de diffusion.

Pour des membranes à perméabilité moyenne ou grande, on mesure simplement le débit de gaz traversant la membrane, soit par un débitmètre bulle à bulle, ou par un rotamètre étalonné ; nous adopterons cette méthode de mesure, compte tenu des perméabilités relativement bonnes des membranes utilisées et de la nécessité unique des valeurs de perméabilité.

Le schéma de l'appareil est donné par la figure 4.

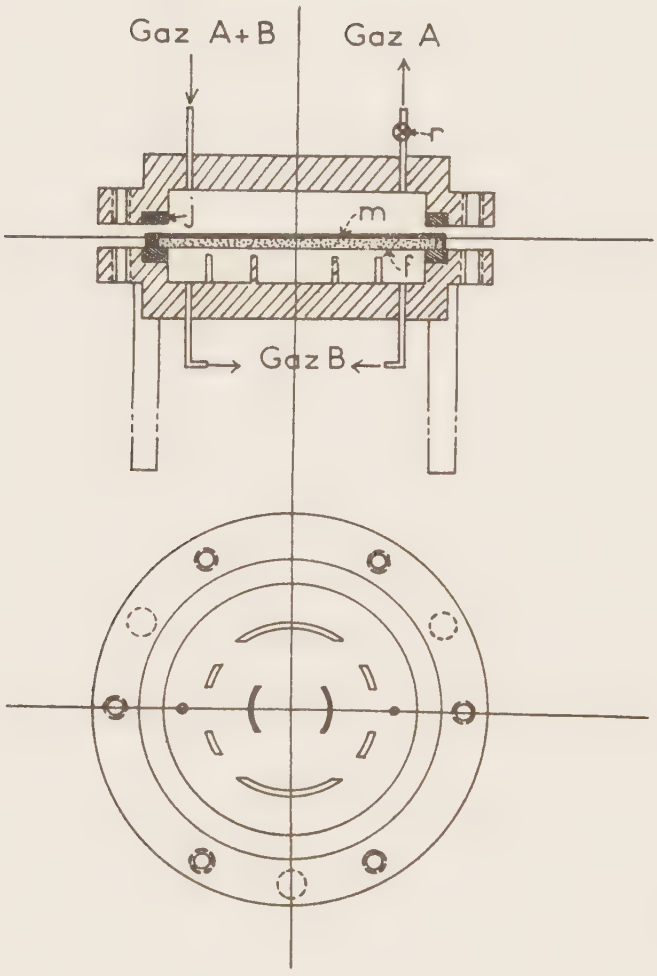


FIG. 4 : CELLULE DE PERMEATION GAZEUSE POUR LE SYSTEME GAZ - MEMBRANE NON POREUSE - GAZ
(j : JOINT ETANCHE, m : MEMBRANE)
(f : SUPPORT POREUX EN METAL FRITTE)
(r : ROBINET D'ARRET)

III.A. 1 - CAS DES MEMBRANES NON-POREUSES (A FAIBLE PERMEABILITE) (FIGURE 4)

La cellule de perméation gazeuse utilisant des surfaces de membranes de 100 cm^2 est constituée par deux

blocs d'acier inoxydable délimitant ainsi les deux compartiments en amont et en aval de la membrane. Celle-ci repose sur un fritté métallique qui l'empêche de se déformer sous l'influence de la pression. La grande porosité de la plaque en fritté métallique ne créé donc pas de perte de charge appréciable par rapport à celle de la membrane. Chaque compartiment possède une entrée et une sortie de gaz pour l'utilisation possible du balayage de gaz. Un dessin étudié du support du fritté métallique empêche par un balayage, une accumulation de gaz en un point quelconque facilitant ainsi la désorption. Les joints P.V.C. utilisés sont soumis aux tests d'étanchéïté. Les gaz utilisés sont de haute pureté, fournis par l'Air Liquide :

CO_2 est de type N_{48} : CO_2 > 99,998 %

O_2 est de type N_{48} : O_2 > 99,998 %

N_2 est de type N_{48} N_2 > 99,998 %

H_2 est de type U : H_2 > 99,995 %

Le flux de gaz traversant la membrane est lu avec un rotamètre préalablement étalonné pour les différents gaz à 25°C.

La mesure de perméabilité se fait par immersion de la cellule dans un bain d'eau ou d'huile thermostaté. Cette cellule a été utilisée pour la mesure des perméabilités des membranes de silicone, de silastic et de caoutchouc naturel.

III.A. 2 - CAS DES MEMBRANES POREUSES (A GRANDE PERMEABILITE)

La grande perméabilité des "Millipore" ne nécessite pas l'utilisation de surfaces de membranes importantes. Nous avons utilisé des "Millipore" standards de 47 mm de diamètre. La cellule de mesure analogue à la précédente mais à surface de membrane plus petite, est fournie par la Société Millipore. Le principe de mesure est le même que celui utilisé précédemment. Les différences de pression utilisées sont plus faibles car les membranes sont plus perméables.

III.A. 3 - CAS DES MEMBRANES ELASTIQUES ETIREES

L'étude de la perméation des membranes élastiques en fonction de leur étirement nécessite une cellule particulière. En effet, la variation de l'élasticité n'est pas un phénomène réversible et, une membrane élastique étirée perd petit à petit son élasticité. De même, une membrane élastique étirée au-delà d'une certaine limite ne revient jamais à ses forme et taille initiales.

L'idée nous est venue d'utiliser la pression de diffusion pour réaliser l'étirement. Ainsi, chaque surface élémentaire est soumise à une même tension T',

qui ne dépend que de la différence de pression entre les deux faces de la membrane pour un gonflement donné.

Le schéma de l'appareil est donné par la figure 5. Il comporte une chambre étanche soumise aux tests d'étanchéité jusqu'à 100cm de mercure. Le domaine de mesure ne dépasse pas 10 cm de mercure. La thermostation des gaz se fait avant l'arrivée dans la cellule à travers un serpentin en cuivre plongé dans un bain thermostaté.

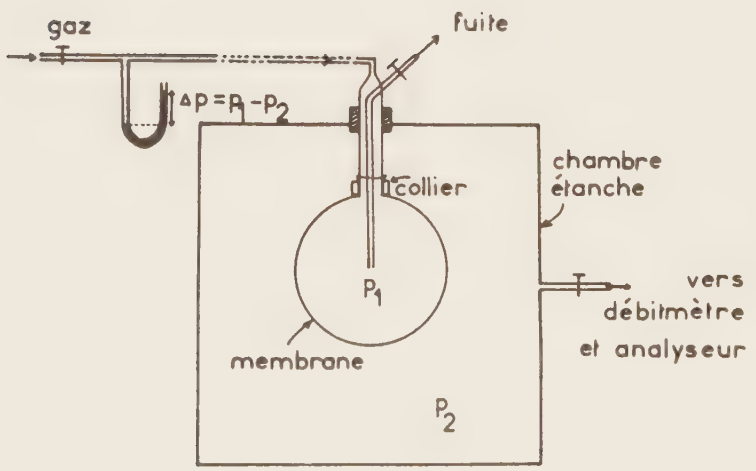


FIG. 5 : CELLULE DE PERMEATION GAZEUSE POUR LE SYSTEME GAZ - MEMBRANE ELASTIQUE - GAZ

III.A. 4 - ANALYSE DES MELANGES

L'analyse des mélanges de deux ou plusieurs gaz peut se faire par chromatographie en phase gazeuse mais l'utilisation des électrodes à pressions partielles de pO_2 et pCO_2 est originale et donne de bons résultats. Ces électrodes sont reliées à un amplificateur Radiometer PHM 27 équipé de module pO_2 et pCO_2 .

L'appareil est utilisé en continu et en régime stationnaire pour éliminer les erreurs dues au temps de réponse de l'appareil de détection et à la contamination dans le circuit.

On fait arriver, à différentes pressions, sur la membrane, un mélange gazeux de composition connue. Après filtration à travers la membrane, le nouveau mélange est humidifié avant d'atteindre les électrodes de mesure.

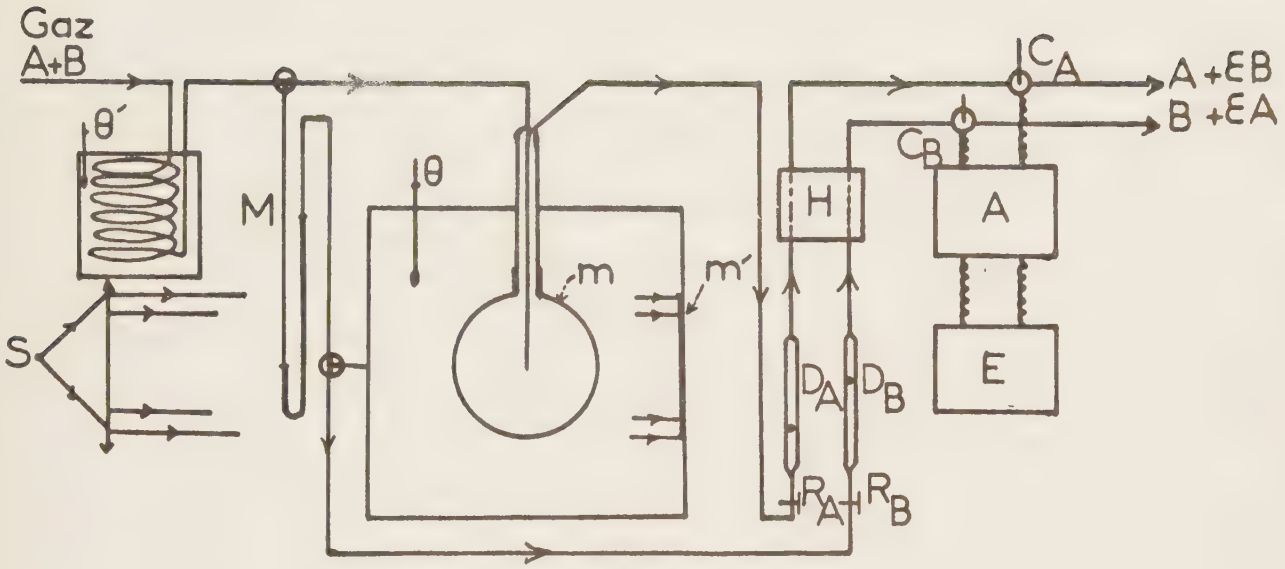


FIG. 6 : SCHEMA DE L'APPAREILLAGE DE SEPARATION DES GAZ PAR PERMEATION A TRAVERS UNE MEMBRANE ELASTIQUE

- θ', θ : TEMPERATURE DU THERMOSTAT DES GAZ ET DE LA CHAMBRE DE DIFFUSION
- S : SOURCE LUMINEUSE
- M : MANOMETRE A ALCOOL
- m, m' : MEMBRANE ELASTIQUE ET SA PROJECTION LUMINEUSE SUR PAPIER MILLIMETRE
- R_A, R_B : ROBINET D'ARRET
- D_A, D_B : ROTAMETRES ETALONNES
- H : HUMIDIFICATEUR DES GAZ
- C_A, C_B : ELECTRODES DE PRESSION PARTIELLE DE GAZ
- A : APPAREIL DE MESURE RADIOMETER PHM 27
- E : ENREGISTREUR

En l'absence de fuite de gaz en amont de la membrane, les compositions des mélanges de part et d'autre de la membrane sont identiques à cause de la conservation des masses. Avec une fuite du côté haute pression, si la membrane est sélective, la composition du mélange émergeant varie suivant le rapport de sélectivité de la membrane. On augmente progressivement la fuite jusqu'à ce que la composition du mélange émergeant ne varie plus et on note les pressions partielles des gaz qui sont directement proportionnelles aux fractions molaires des gaz émergeant. (Figure 6)

III.B – ESSAIS DES MEMBRANES

III.B. 1 - MEMBRANES NON-POREUSES

Seules certaines membranes organiques ont été essayées en raison de leur plus grande perméabilité par rapport aux membranes métalliques qui nécessiteraient l'utilisation des pression et température de travail beaucoup plus élevées. Les courbes pour différents gaz sont représentées sur la figure 10.

III.B. 2 - MEMBRANES POREUSES

Pour les membranes poreuses, nous avons choisi les filtres Millipore dont les caractéristiques générales sont bien connues. La forte porosité (70 - 80 %) donne des débits importants et la régularité dans les dimensions des pores (Ex : Ø 0,45 $\pm$ 0,02 µ) permet de faire une étude de perméabilité et de sélectivité apparente en fonction du diamètre des pores. En effet, les études menées jusqu'à présent pour suivre les différents modes d'écoulement à travers les milieux poreux ne se font que par variation de la pression moyenne qui est inversement proportionnelle au libre parcours moyen. La répartition souvent au hasard de la taille des pores dans les matériaux ne permet pas d'étudier en continu les différents modes d'écoulement en fonction du diamètre des pores. De même dans les couches de poudres comprimées, on trouve à la fois les macropores (espaces libres autour des grains) et les micropores (à l'intérieur des grains) et la perméation gazeuse à travers un tel système est de type mixte.

Aussi les membranes Millipore en esters de cellulose représentent un matériau de choix pour l'étude de la perméation en fonction du diamètre des pores. Les diamètres de pores essayés sont de 10, 50, 100, 220, 450, 1200 mµ. En raison de la faible différence de pression

imposée de part et d'autre de la membrane (Δp 2-3 cm Hg) par rapport à la pression moyenne ($\sim$ 76 cm Hg), les flux J sont pratiquement fonctions linéaires de la différence de pression Δp pour tous les diamètres de pores essayés. Ce qui nous permet de définir le coefficient de perméabilité *sous la pression atmosphérique* :

$$P = \frac{Je}{\Delta p}$$

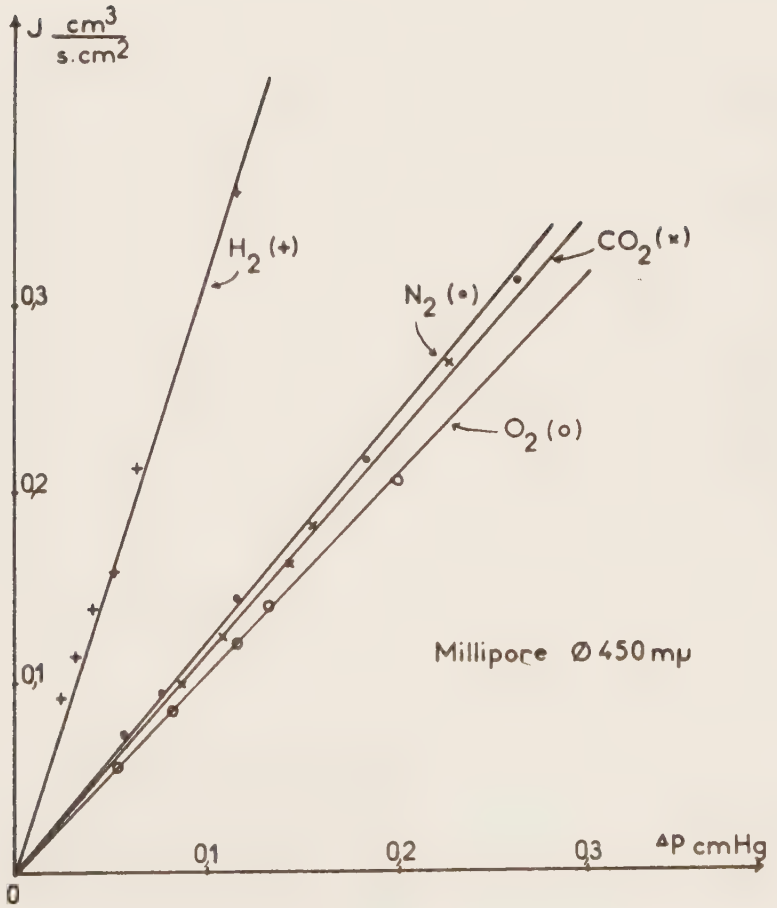


FIG. 7 : PERMEATION GAZEUSE A TRAVERS UNE MEMBRANE "MILLIPORE" DONT LE DIAMETRE DES PORES EST DE 450 mμ

Nous ne donnons, sur la figure 7, que les courbes représentant les flux de gaz pour le diamètre de 450 mμ. On remarque que J est fonction linéaire de Δp. Pour les autres diamètres de pores 10, 50, 100, 220 et 1200 mμ, les courbes ont une allure analogue et nous intéressent seulement par leurs valeurs de perméabilité qui sont consignées dans le tableau I.

III.B. 3 - MEMBRANES ELASTIQUES ETIREES

Le caoutchouc naturel est assez perméable[43] et très élastique. Il se présente comme le matériau le plus apte à une étude de perméabilité en fonction de l'étirement. Nous avons utilisé du latex liquide de la Société Prophyltex, stabilisé à l'ammoniac, les adjuvants étant le soufre, l'oxyde de zinc et des accélérateurs. On adapte la membrane dans la cellule de perméation gazeuse (Figure 5) et on effectue la mesure de diffusion.

MESURE DE DIFFUSION

On ouvre le robinet d'arrivée du gaz, la membrane commence à gonfler. Sa forme sphérique (ou ellipsoïdale) est suivie par sa projection à l'aide d'un projecteur électrique sur un papier millimétré.

On obtient ainsi les deux axes a et b de l'ellipsoïde et par suite, la surface totale diffusante. Si $a = b$, on a une sphère de rayon $r = a = b$.

Pour une surface donnée, c'est-à-dire, pour une valeur donnée des axes a et b, on équilibre manuellement la pression de telle sorte qu'il n'y ait aucune variation de la surface de la membrane. A ce moment là, on lit le débit de diffusion Q en cm^3/s en fonction de la surface de la membrane (Figure 17) et de la différence de pression appliquée : $\Delta p = p_1 - p_2$.

Dans le cas de l'ellipsoïde, sa surface est donnée par la relation :

$$S = 2\pi a^2 + \frac{\pi b^2}{\varepsilon} \ln \frac{1+\varepsilon}{1-\varepsilon}$$

$$\text{avec } \varepsilon = \sqrt{1 - \frac{b^2}{a^2}}$$

Pour une sphère : $a = b = r$, on a $S = 4\pi r^2$

On déduit le flux J en fonction de Δp :

$$J = \frac{Q}{S} \quad \text{en} \quad \frac{cm^3}{s.cm^2}$$

Ces flux J sont représentés sur la figure 18.

IV - RÉSULTATS ET DISCUSSION

IV.A - MEMBRANES POREUSES

Le tableau I représente les perméabilités des membranes Millipore aux différents gaz : H_2, N_2, O_2 et CO_2.

	$\sqrt{M}$	Viscosité η 20°C μPo	Libre parcours moyen : λ 20°C, 75 cm Hg $m\mu$	Perméabilité / Millipore $\frac{cm^3.cm}{s.cm^2.cmHg} \times 10^3$					
				Ø 10 -	Ø 50 -	Ø 100 -	Ø 220 -	Ø 450 -	Ø 1200 -
H_2	1.414	87.6	174.4	2.45	3.8	7.7	19.9	43.5	154
N_2	5.3	175	92.9	0.69	1.17	2.62	7.0	18.6	62
O_2	5.65	202	99.3	0.64	1.04	2.37	6.45	16.1	56
CO_2	6.78	148	61.5	0.59	1.04	2.37	6.95	17.7	66

TABLEAU I : PERMEATION GAZEUSE A TRAVERS DES MEMBRANES "MILLIPORE" EN FONCTION DU DIAMETRE DES PORES. COMPARAISON DES COEFFICIENTS DE PERMEABILITE DES DIFFÉRENTS GAZ AVEC LEUR LIBRE PARCOURS MOYEN λ , LEUR VISCOSITE η ET LA RACINE CARREE DE LEUR MASSE MOLECULAIRE M

Les porosités peu différentes de ces membranes permettent de tracer en coordonnées logarithmiques les courbes des perméabilités en fonction du diamètre des pores (Figure 8)

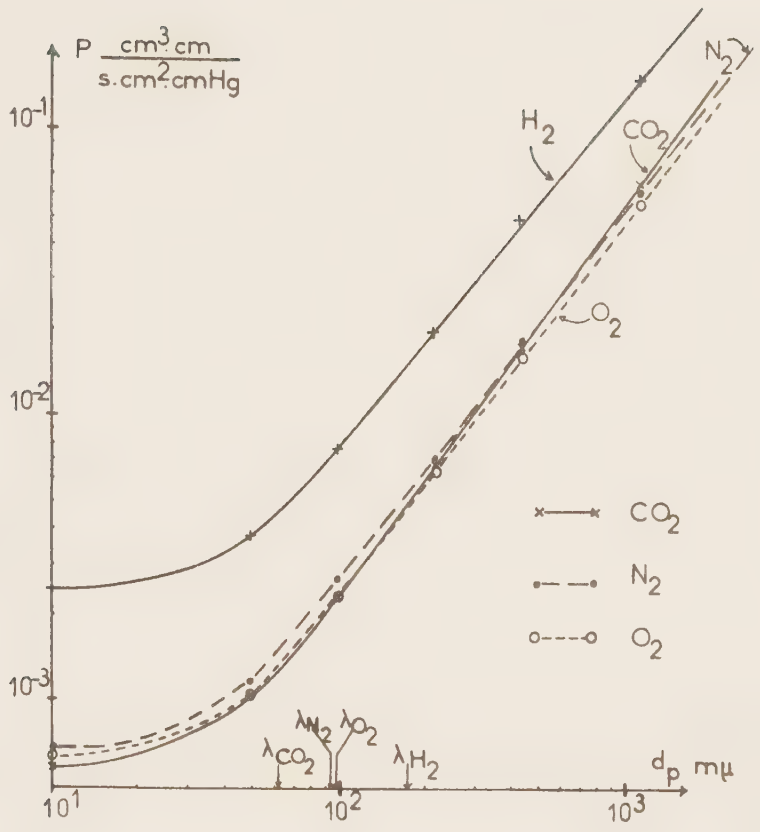


FIG. 8 : PERMEABILITE DES MEMBRANES "MILLIPORE" AUX DIFFERENTS GAZ EN FONCTION DE LEUR DIAMETRE DE PORE

Aux pressions de travail voisines de la pression atmosphérique, les valeurs des libres parcours moyens des différents gaz sont portées sur l'axe des abscisses représentant les variations des diamètres de pores, ce qui fait ressortir immédiatement les différents modes d'écoulement. On note les valeurs de perméabilité plus élevées quand on tend vers les faibles diamètres de pores, ce qui met en valeur le 2ème terme de l'équation (I-4) correspondant à la tendance vers l'écoulement de

KNUDSEN. L'analogie est frappante avec les résultats de CARMAN [17] pour l'écoulement à travers un capillaire circulaire en fonction de la pression (Figure 1). On remarque aussi que la courbe correspondant au gaz carbonique coupe successivement celles de l'oxygène et de l'azote suivant les valeurs du diamètre des pores. Le gaz carbonique est le moins rapide des quatre gaz à traverser les pores très petits mais dès que le diamètre des pores augmente, il tend à passer plus vite que l'azote et l'oxygène (écoulement de POISEUILLE).

Le tracé des courbes représentées par la figure 8 est soumis à deux causes d'erreurs : d'une part la mesure de l'épaisseur n'est pas très précise (Précision environ 10 %) et d'autre part la porosité variable d'une membrane à l'autre. Pour connaître d'une manière précise les différents modes d'écoulement, nous avons adopté l'étude des sélectivités apparentes α_a qui représentent simplement le rapport des perméabilités. Cette étude est fondamentale puisqu'elle présente l'avantage de supprimer d'abord les deux causes d'erreurs précédentes (épaisseur et porosité identiques pour une même membrane), et de préciser les types d'écoulements d'une manière quantitative. En effet, dans le domaine de POISEUILLE, les différents constituants gazeux diffusent suivant une vitesse proportionnelle à l'inverse de la viscosité des gaz, alors que dans le domaine de KNUDSEN,

elle est inversement proportionnelle à la racine carrée des masses moléculaires. Le tableau II représente les valeurs des sélectivités apparentes des gaz (CO_2, N_2, O_2) vis-à-vis de l'hydrogène à différents diamètres des pores.

	$\sqrt{\frac{M_{H_2}}{M_i}}$	$\alpha_a = P_i / P_{H_2}$ MILLIPORE						$\frac{\eta_{H_2}}{\eta_i}$
	(KNUDSEN)	Ø 10 mμ	Ø 50 mμ	Ø 100 mμ	Ø 220 mμ	Ø 450 mμ	Ø 1200 mμ	(POISEUILLE)
N_2	0.267	0.28	0.308	0.340	0.352	0.384	0.403	0.501
O_2	0.251	0.261	0.274	0.308	0.324	0.332	0.364	0.434
CO_2	0.209	0.241	0.274	0.308	0.349	0.365	0.430	0.592

TABLEAU II : SELECTIVITES APPARENTES α^a DES GAZ VIS-A-VIS DE L'HYDROGENE EN FONCTION DU DIAMETRE DES PORES. LEUR COMPARAISON AVEC CELLES DONNEES PAR UNE DIFFUSION DE KNUDSEN ET UN ECOULEMENT DE POISEUILLE.

A gauche, vers les faibles diamètres des pores, on a porté les valeurs du rapport de la racine carrée des masses moléculaires correspondant à l'écoulement visqueux. La figure 9 traduit le tableau précédent en coordonnées semi-logarithmiques, l'échelle logarithmique représentant les variations du diamètre des pores.

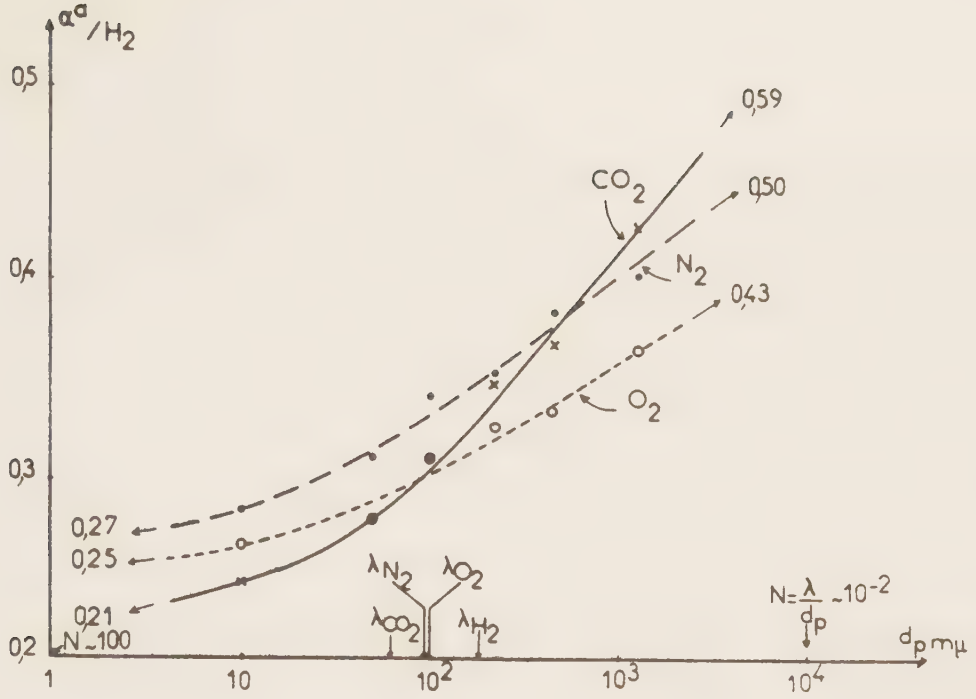


FIG. 9 : SELECTIVITES APPARENTES α_a VIS-A-VIS DE L'HYDROGENE EN FONCTION DU DIAMETRE DES PORES
POMES

On voit aussi que les membranes "Millipore" étudiées présentent un écoulement de type glissement principalement, car les diamètres des pores sont de l'ordre de grandeur du libre parcours moyen. Un tel mode d'écoulement ne donne théoriquement pas de séparation de mélange gazeux. Les essais effectués en mélange de gaz en particulier CO_2 et H_2 l'ont confirmé. Ces membranes ne sont donc pas sélectives. C'est pourquoi nous avons utilisé le terme de sélectivité *apparente* α_a.

En gaz pur la vitesse d'écoulement est donnée par l'équation (I-4). Elle est fonction de la viscosité vers l'écoulement de POISEUILLE. En mélange de gaz, chaque constituant ne traverse pas suivant sa propre viscosité mais suivant la viscosité du mélange représentant en quelque sorte la viscosité moyenne des différents constituants gazeux, d'où résulte la non-séparation du mélange. Par contre si les diamètres de pores étaient suffisamment petits correspondant au nombre de KNUDSEN de 100 environ, on pourrait réaliser une séparation de gaz suivant l'inverse du rapport de masses moléculaires. Malheureusement, le diamètre minimal des "Millipore" commercialisées (10 mμ) correspond à la limite de sélectivité. Pour rendre possible la séparation, il faudrait travailler à des pressions moyennes bien inférieures à la pression atmosphérique, augmentant ainsi le libre parcours moyen.

IV.B – MEMBRANES NON – POREUSES

Les perméabilités des membranes non-poreuses sont au moins de 1 000 à 10 000 fois plus faibles que celles des membranes poreuses de type Millipore. Seules les membranes d'élastomère de caoutchouc naturel ou de silicone possèdent des perméabilités raisonnables (Figure 10)

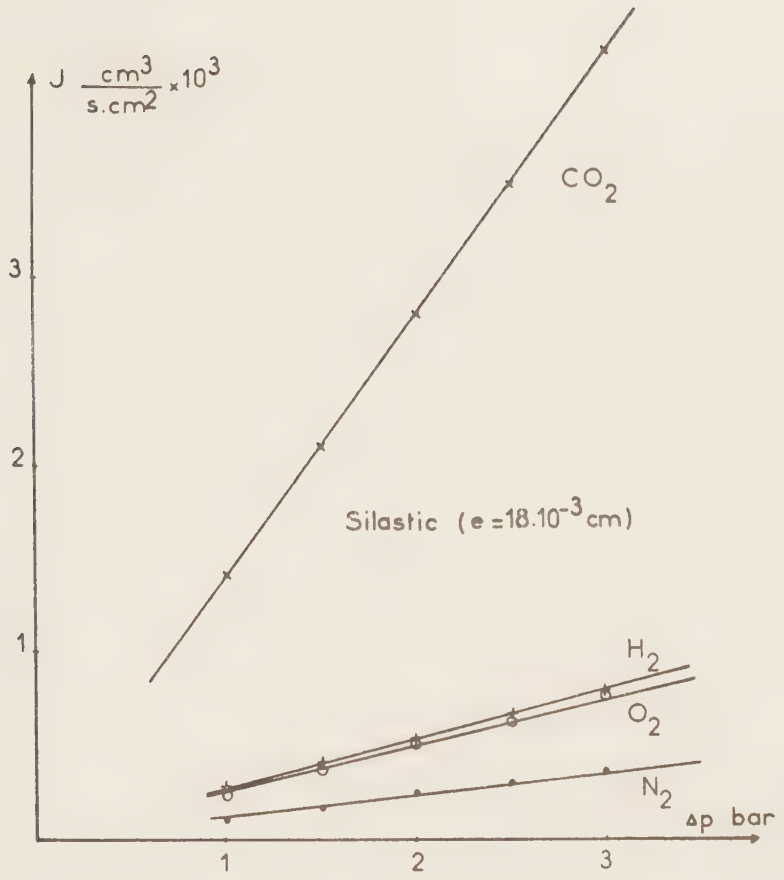


FIG. 10 : PERMEATION GAZEUSE A TRAVERS UNE MEMBRANE SILASTIC NON-POREUSE

De toute façon, à température ordinaire, les membranes plastiques favorisent souvent le passage du gaz carbonique vis-à-vis des autres gaz courants (N_2, O_2, H_2 ...) à cause de sa forte solubilité et malgré son faible coefficient de diffusion. Si l'étanchéité de la membrane plastique fait partie, dans la plupart des cas, d'une nécessité industrielle (emballage, pneumatiques, revêtements protecteurs...), elle représente un inconvénient

tant dans le domaine de la séparation des gaz que dans le domaine de l'extraction des gaz dissous pour les oxygénateurs sanguins. Aussi réalise-t-on des films de plus en plus minces pour améliorer le transfert gazeux sans toucher à la sélectivité car les flux sont fonction inverse de l'épaisseur. On se heurte toutefois, dans les membranes minces de quelques millièmes de cm d'épaisseur, aux mauvaises propriétés mécaniques et aux phénomènes électrostatiques rendant les membranes difficilement manipulables. On a alors recours aux procédés de dépôts de ces membranes fines sur support poreux : papier, fibres polyester... C'est ainsi que la Société General Electric a déposé sur fibre polyester du polydiméthylsiloxane suffisamment perméable pour extraire l'oxygène de l'eau. Dans le but d'une séparation de mélange gazeux, il importe que la couche déposée soit homogène et continue,c'est-à-dire qu'elle ne présente pas de trous accidentels entraînant ainsi des écoulements gazeux préférentiels de type KNUDSEN, voire même de POISEUILLE suivant la nature du support poreux (Figure 11). Par contre, la discontinuité dans la réalisation de la couche de polymère est tolérée, pour des membranes oxygénatrices de sang dont la grande perméabilité est primordiale : c'est le cas des membranes de silicone déposé sur un papier de la Société Rhône-Poulenc. (Figure 11).

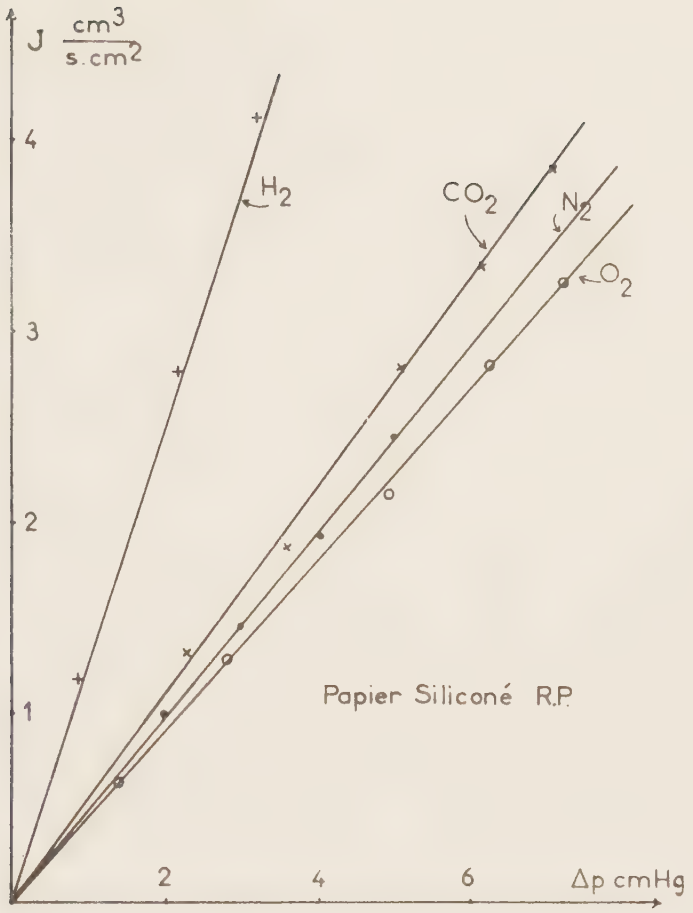


FIG. 11 : PERMEATION GAZEUSE A TRAVERS UNE COUCHE MINCE DE SILICONE DEPOSE SUR SUPPORT EN PAPIER (RHONE-POULENC)

L'écoulement de gaz dans une telle membrane est de type mixte : FICK et KNUDSEN (ou POISEUILLE). Dans la plupart des cas, c'est l'écoulement de POISEUILLE qui l'emporte pour un dépôt moyen de polymère à cause de la grande vitesse d'écoulement vis-à-vis de la vitesse de diffusion fickéenne.

Dans le but de la séparation du gaz carbonique de l'hydrogène, on ne peut envisager que du silicone déposé sur un support (Ex : membrane Général Electric) si on veut travailler à température ordinaire.

En effet, le silicone est le composé le plus perméable aux gaz et son coefficient de sélectivité CO_2/H_2 est voisin de 5. Il est difficilement utilisable en pratique pour la purification industrielle de l'hydrogène où l'on recherche surtout la sélectivité unique de l'hydrogène vis-à-vis des autres gaz : c'est le cas des membranes métalliques de palladium très sélectives pour l'hydrogène et pratiquement imperméables aux autres gaz. Son emploi reste toutefois coûteux en raison d'une part des température et pression de travail élevées et d'autre part de l'empoisonnement rapide du métal par des impuretés.

IV. C – MEMBRANES ÉLASTIQUES

IV.C. 1 - DETERMINATION DE L'EPAISSEUR DE LA MEMBRANE AU COURS DU GONFLEMENT

Pour connaître les valeurs de perméabilité, il faudrait connaître la variation de l'épaisseur de la membrane en fonction de la variation de sa surface

sous l'effet de l'étirement.

La mesure directe de l'épaisseur de la membrane au cours de son gonflement sous forme de ballon est difficilement réalisable en pratique. Nous pourrons cependant connaître la variation de cette épaisseur en utilisant le coefficient de POISSON pour les milieux déformables.

Si on définit σ'' (coefficient de POISSON) comme le rapport de la contraction transversale à l'allongement uniaxial longitudinal, on a :

$$\sigma'' = -\frac{dr}{r} \Big/ \frac{de}{e} \simeq \frac{1}{2} \qquad \text{(I-19)}$$

pour le caoutchouc naturel [38]. Ce qui rend négligeable la variation de volume de la membrane pendant l'étirement. Ici, l'opération est inverse, l'étirement se fait *simultanément suivant deux directions perpendiculaires* correspondant à une augmentation de surface de la membrane. Il en résulte une contraction de l'épaisseur. Pour une membrane sphérique, le volume effectif de la membrane est égal à :

$$V = S \cdot e$$

$$V = 4 \pi r^2 \cdot e \qquad \text{si } e << r$$

$$\frac{dV}{V} = 2 \frac{dr}{r} + \frac{de}{e}$$

La relation (I - 19) donne par suite $dV \simeq 0$ c'est-à-dire $\frac{dV}{V} << \frac{de}{e}$ pendant l'étirement ce qui nous permet de déterminer l'épaisseur en fonction de la surface diffusante. Il suffit de connaître par exemple les valeurs initiales de la membrane non-étirée S_0 et e_0 , les autres valeurs de S détermineront les valeurs de e. Les essais expérimentaux sur des membranes soumises à l'étirement plan suivant deux directions perpendiculaires nous ont permis de confirmer la relation précédente :

(I-20) $$\boxed{S_0 \, e_0 = S \, e}$$

IV.C. 2 - Deformation de la membrane sous l'effet de la pression

L'étude de la perméabilité des membranes élastiques en fonction de l'étirement nous oblige à reprendre quelques définitions de la théorie de

l'élasticité en particulier les notions de *contrainte* et de *déformation*. La déformation peut être soit une dilatation (ou un gonflement) quand il y a variation de densité, soit une torsion quand seule varie la forme.

On exprime la *déformation par une grandeur sans dimension* : $\frac{dl}{l}$ pour un allongement, $\frac{dS}{S}$, $\frac{dV}{V}$ pour une variation de surface ou de volume.

La contrainte T' a la dimension d'une pression puisqu'elle représente l'application d'une force par unité de surface pour provoquer la déformation. On a dilatation ou torsion suivant que la force est perpendiculaire ou parallèle à l'élément de surface.

Pour les milieux élastiques, la *loi de HOOKE* exprime que le tenseur de déformation est une fonction linéaire du tenseur des contraintes :

$$\frac{\text{contrainte}}{\text{déformation}} = \text{constante} \qquad \text{(I-21)}$$

Cette loi est valable généralement pour des petites déformations.

Nous allons voir qu'elle n'est pas valable pour les corps du type caoutchouc. Quand une membrane

élastique, initialement sous forme de ballon, est soumise à une pression intérieure supérieure à la pression extérieure, la membrane va prendre une forme telle que l'équilibre des forces de contrainte et de résistance soit réalisé. Elle a tendance à se mettre sous la forme sphérique correspondant à l'état le plus stable énergétiquement. Si l'étape initiale du gonflement donne parfois une forme ellipsoïdale, c'est que le tenseur des résistances n'est pas homogène ; mais l'ellipsoïde devient rapidement sphérique au cours du gonflement.

La figure 12 nous montre la variation de la différence de pression en fonction de la variation de la surface. Dans une première étape, la différence de pression Δp croît avec le gonflement ; elle passe par un maximum Δp_M et décroît finalement quand la surface augmente. On trouve donc, au voisinage de Δp_M, deux valeurs de surfaces S_1 et S_2 correspondant à une seule valeur de Δp.

- Quand on impose une différence de pression $\Delta p < \Delta p_M$, la surface de la membrane augmente jusqu'à ce que les forces de résistance équilibrent les forces de pression. On parcourt la première branche (a) de la courbe jusqu'en M_1 , correspondant à la valeur de surface S_1 :

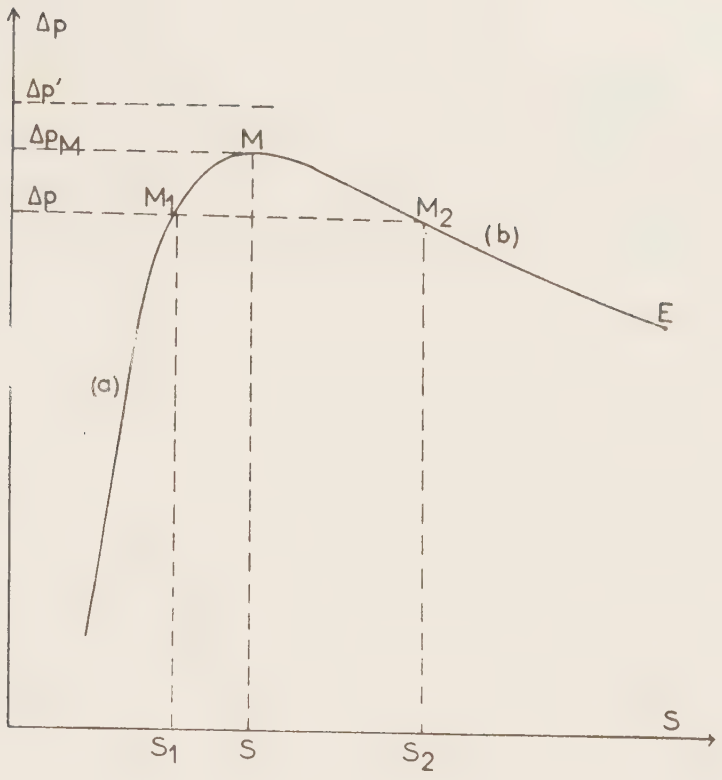


FIG. 12 : ETUDE DE LA VARIATION DE LA DIFFERENCE DE PRESSION DE PART ET D'AUTRE DE LA MEMBRANE ELASTIQUE EN FONCTION DE SA SURFACE

M : POINT CORRESPONDANT A LA PRESSION MAXIMALE IMPOSABLE A LA MEMBRANE

E : POINT CORRESPONDANT A L'ECLATEMENT DE LA MEMBRANE

- Si on impose une différence de pression : $\Delta p' > \Delta p_M$, la surface de la membrane augmente mais l'équilibre des forces ne sera jamais réalisé et le ballon va gonfler jusqu'à éclatement (E). On parcourt ainsi toute la courbe jusqu'au point E en passant d'abord par la première branche (a), puis par la deuxième branche (b) de la courbe. Inversement, au cours du dégonflement, on décrit la courbe en sens inverse : si la pression extérieure est constante, la pression intérieure va augmenter, passe par un maximum et décroît jusqu'à complet dégonflement ; le maximum

correspond à Δp_M , pression de "fluage" de la membrane.

IV. C. 3 - DETERMINATION DE LA CONTRAINTE T'

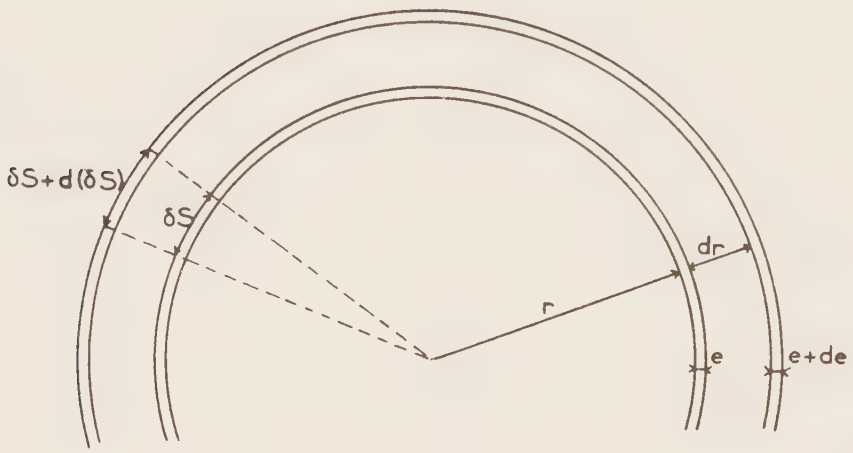


FIG. 13 : VARIATION DES DIFFERENTES DIMENSIONS DE LA MEMBRANE AU COURS DU GONFLEMENT
δS : SURFACE ELEMENTAIRE
R : RAYON DU BALLON
e : EPAISSEUR DE LA MEMBRANE

Considérons un gonflement infiniment petit qui fait passer le rayon du ballon sphérique de r à r + dr.

Le travail élémentaire dû aux forces de pression pour réaliser ce petit gonflement est égal à :

$$\partial W = - p\, dV \quad (dV \text{ étant la variation de volume du ballon})$$

$$= \Delta p\, dV = \Delta p\, dr \int dS$$

car pour toute la sphère, les éléments effectuent le même déplacement dr.

$$\partial W = \Delta p \; 4 \pi r^2 \; dr$$

La variation d'énergie de contrainte appliquée à la membrane est :

$$\partial W' = T' \; dv \quad (dv \text{ étant la variation de volume de la membrane})$$

$$= T' \; d \; (4 \pi r^2 . e) = 4 \pi T' \; (2 \; e \; r \; dr + r^2 \; de)$$

Or la variation de l'épaisseur e est négligeable devant la variation du rayon r : $de \ll dr$

(I-22) On a : $\partial W' = 8 \pi \; e \; T' \; r \; dr$

Comme le travail des forces de pression est égal à la variation d'énergie de contrainte :

$$\partial W = \partial W'$$

soit :

(I-23 a)
$$\boxed{T' = \frac{r \quad \Delta p}{2e}}$$

ou encore :

(I-23 b)
$$\boxed{T' = \frac{\Delta p \quad \sqrt{S}}{4e \quad \sqrt{\pi}}}$$

On remarque que T' a la dimension d'une pression.

En déterminant e par la relation (I-20), on pourrait connaître la valeur de la contrainte T' correspondant à une surface de membrane par la relation (I-23 b). Ainsi nous avons pu tracer la courbe 2 de la figure 14 correspondant à la variation de la contrainte bidimensionnelle en fonction de la variation relative de la surface $\frac{\Delta S}{S_0}$.

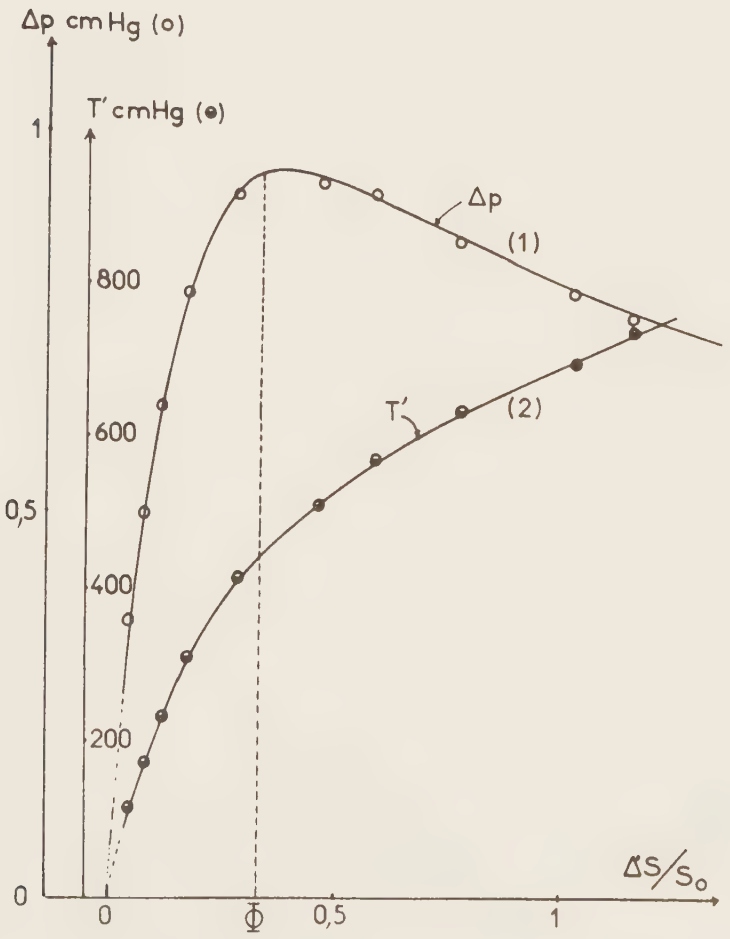


FIG. 14 : 1. VARIATION DE LA DIFFERENCE DE PRESSION Δp DE PART ET D'AUTRE DE LA MEMBRANE EN FONCTION DE L'ETIREMENT $\Delta S/S_0$

2. VARIATION CORRESPONDANTE DE LA TENSION T' DE LA MEMBRANE EN FONCTION DE L'ETIREMENT $\Delta S/S_0$

On voit donc que la relation de HOOKE ne s'applique pas car T' n'est pas proportionnel à $\frac{\Delta S}{S_0}$ en particulier pour les petites déformations (Figure 14.2)

La courbe représentant la variation de la contrainte T' en fonction de la variation relative de surface $\frac{\Delta S}{S_0}$ en coordonnées logarithmiques (Figure 15) se compose de deux droites dont l'intersection correspond à Δp_M, pression de "fluage" de la membrane et à $\frac{\Delta S}{S_0} = \Phi = 0,32$

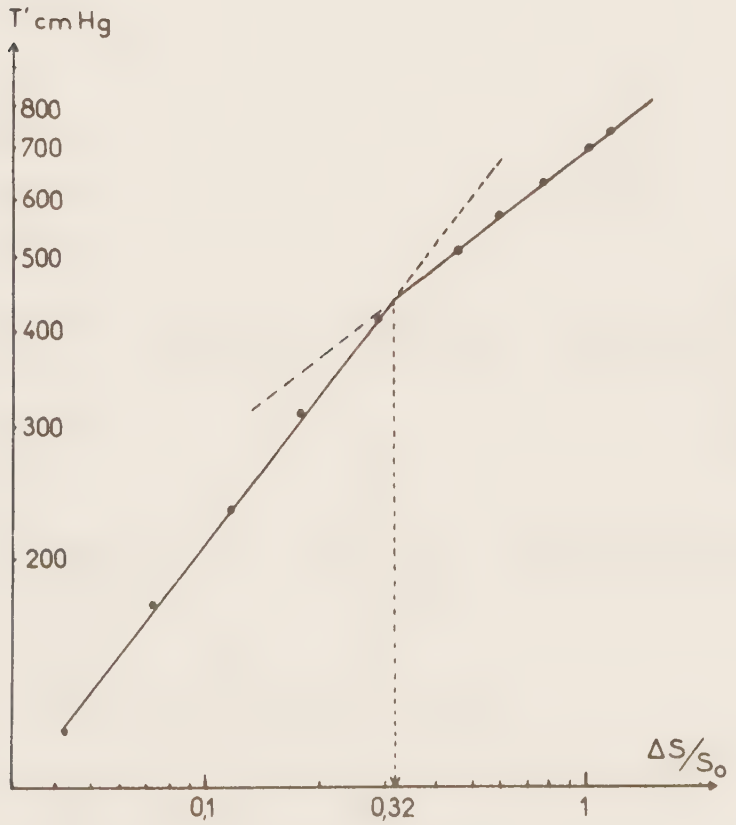


FIG. 15 : VARIATION DE LA TENSION T' DE LA MEMBRANE EN FONCTION DE L'ETIREMENT $\frac{\Delta S}{S_0}$ EN COORDONNEES LOGARITHMIQUES

Nous avons pu ainsi déterminer les équations de $T' = f\left(\frac{\Delta S}{S_0}\right)$ avant et après le "fluage" de la membrane à partir de ces transformations linéaires :

- Pour $\frac{\Delta S}{S_0} < \Phi$, l'équation suivante donne T' en cm Hg :

(I-24 a) $$T' = 924 \left(\frac{\Delta S}{S_0}\right)^{0,65}$$

- Pour $\frac{\Delta S}{S_0} > \Phi$, l'équation devient :

(I-24 b) $$T' = 685 \left(\frac{\Delta S}{S_0}\right)^{0,39}$$

IV.C. 4 - EQUATIONS THEORIQUES DES COURBES

$$\Delta p = f\left(\frac{\Delta S}{S_0}\right)$$

Les relations (I-20) et (I-23 b) peuvent encore s'écrire :

$$\begin{cases} \dfrac{e}{\sqrt{S}} = \dfrac{S_0\, e_0}{S^{1,5}} \\ \Delta p = 4\, T' \sqrt{\pi}\, \dfrac{e}{\sqrt{S}} \end{cases}$$

soit :

$$\Delta p = 4\, T' \sqrt{\pi}\, \frac{S_0\, e_0}{S^{1,5}}$$

ou encore :

(I-25)
$$\Delta p = 4\, T' \sqrt{\pi}\, \frac{S_0\, e_0}{\left[S_0 \left(1 + \frac{\Delta S}{S_0}\right)\right]^{1,5}}$$

en remarquant que $S = S_0 + \Delta S$

- Pour $\frac{\Delta S}{S_0} < \Phi$,

$$T' = 924 \left(\frac{\Delta S}{S_0}\right)^{0,65}$$

soit :

(I-26 a)
$$\Delta p = 6{,}55.10^3\, \frac{e_0}{\sqrt{S_0}} \cdot \left(\frac{\Delta S}{S_0}\right)^{0,65} \frac{1}{\left(1 + \frac{\Delta S}{S_0}\right)^{1,5}}$$

- Pour $\frac{\Delta S}{S_0} > \Phi$,

$$T' = 685 \left(\frac{\Delta S}{S_0}\right)^{0,39}$$

soit :

(I-26 b)
$$\Delta p = 4{,}85.10^3\, \frac{e_0}{\sqrt{S_0}} \cdot \left(\frac{\Delta S}{S_0}\right)^{0,39} \frac{1}{\left(1 + \frac{\Delta S}{S_0}\right)^{1,5}}$$

La figure 16 représente les courbes théoriques correspondant aux surface et épaisseur initiales de membrane : $S_0 = 233\ cm^2$, $e_0 = 7.10^{-3} cm$.

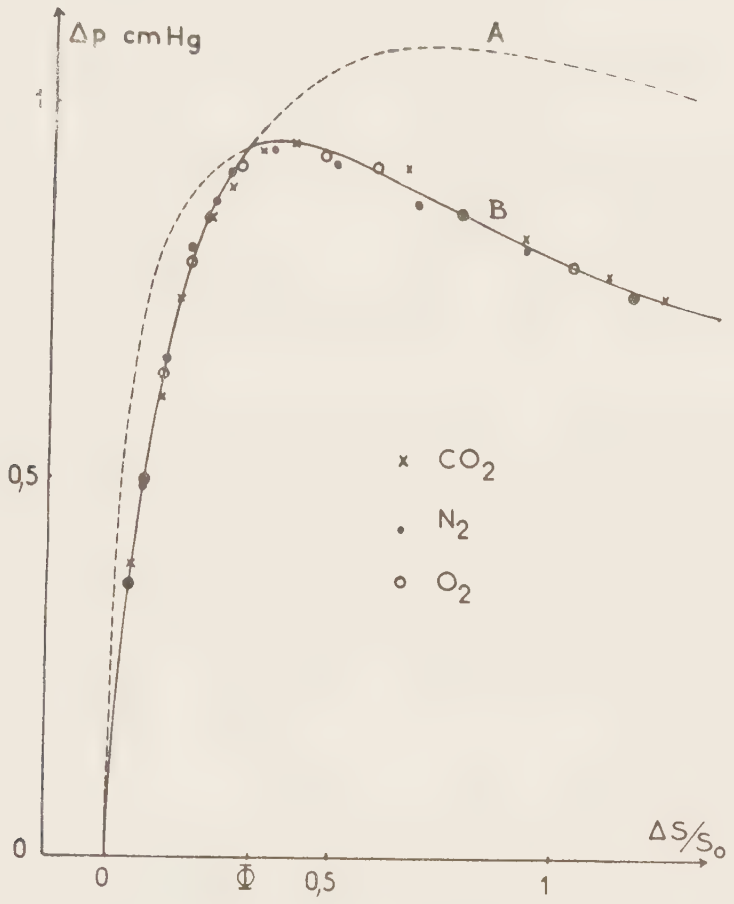


FIG. 16 : COURBES THEORIQUES TRACEES A PARTIR DES EQUATIONS (I - 27a) ET (I - 27b). POSITION DES POINTS EXPERIMENTAUX SUR CES COURBES

Les équations de ces courbes se réduisent alors à :

courbe A :

(I-27 a)
$$\Delta p = 3{,}01 \frac{(\frac{\Delta S}{S_0})^{0,65}}{(1 + \frac{\Delta S}{S_0})^{1,5}}$$

courbe B :

(I-27 b)
$$\Delta p = 2{,}23 \frac{(\frac{\Delta S}{S_0})^{0,39}}{(1 + \frac{\Delta S}{S_0})^{1,5}}$$

Sur la figure 16, les points expérimentaux se trouvent sur la courbe A pour des valeurs de $\frac{\Delta S}{S_0} < \Phi$ et sur la courbe B pour des valeurs de $\frac{\Delta S}{S_0} > \Phi$

Ce passage des points expérimentaux d'une courbe à l'autre proviendrait de la modification de la structure de la membrane dès que la pression de fluage est atteint ou que la déformation est suffisante : $\frac{\Delta S}{S_0} = \Phi = 0{,}32$.

IV.C. 5 TRANSFERT DE GAZ PURS A TRAVERS LA MEMBRANE AU COURS DU GONFLEMENT

Le transfert de gaz purs à travers la membrane étirée étudiée, fait intervenir trois paramètres simultanément :

-surface S de la membrane

-différence de pression de part et d'autre de la membrane, Δp

-débit Q de gaz traversant toute la surface effective de la membrane et dépendant de la nature du gaz.

Nous avons vu précédemment que Δp et S sont liés par l'équation (I-23 b) qui est de la forme :

(I-28) $$F\ (\Delta p,\ S) = 0$$

équation indépendante de la nature du gaz.

D'autre part, à chaque différence de pression Δp, il correspond un transfert de gaz Q dépendant de la nature du gaz :

(I-29) $$G\ (\Delta p,\ Q) = 0$$

Les équations (I-28) et (I-29) représentent donc une courbe ($\mathscr{C}$) dans l'espace. Avec une base orthogonale, nous avons choisi les axes comme l'indique la figure 17

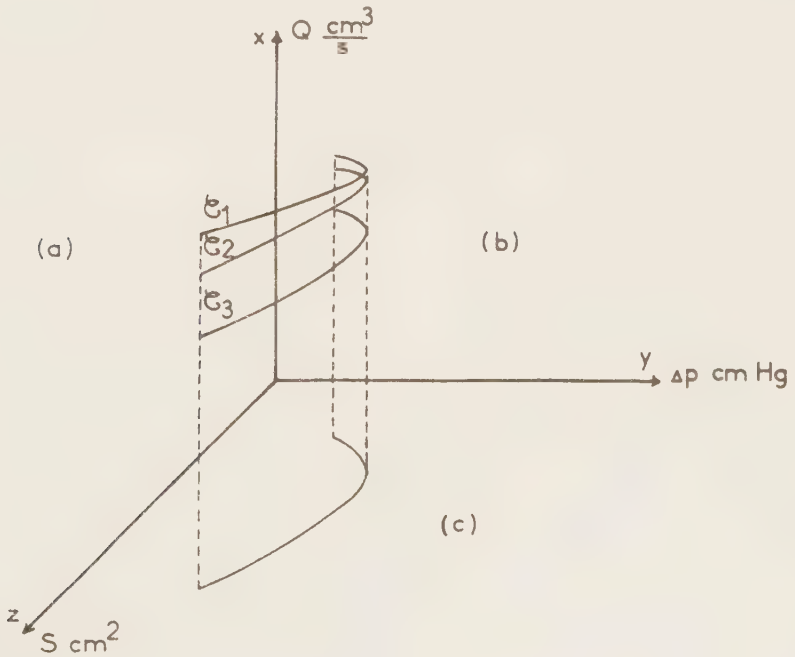


FIG. 17 : REPRESENTATION TRIDIMENSIONNELLE DU TRANSFERT DES GAZ PURS A TRAVERS UNE MEMBRANE ETIREE SOUS FORME SPHERIQUE

On peut d'ailleurs ajouter une troisième équation :

(I-30) $H(Q, S) = 0$

obtenue à partir des équations (I-28) et (I-29) précédentes.

La représentation plane de cette courbe peut se faire par projection suivant les trois plans de coordonnées. Les équations (I-28, I-29, I-30) sont celles courbes ($\mathscr{C}$) projetées sur les plans (y0z) (x0y) et (x0z) respectivement.

Ainsi nous avons pu obtenir pour différents gaz, la projection (a) des courbes ($\mathscr{C}$) sur le plan (x0z) représentant la variation de débit total gazeux Q traversant la membrane en fonction de sa surface S (Figure 17 a)

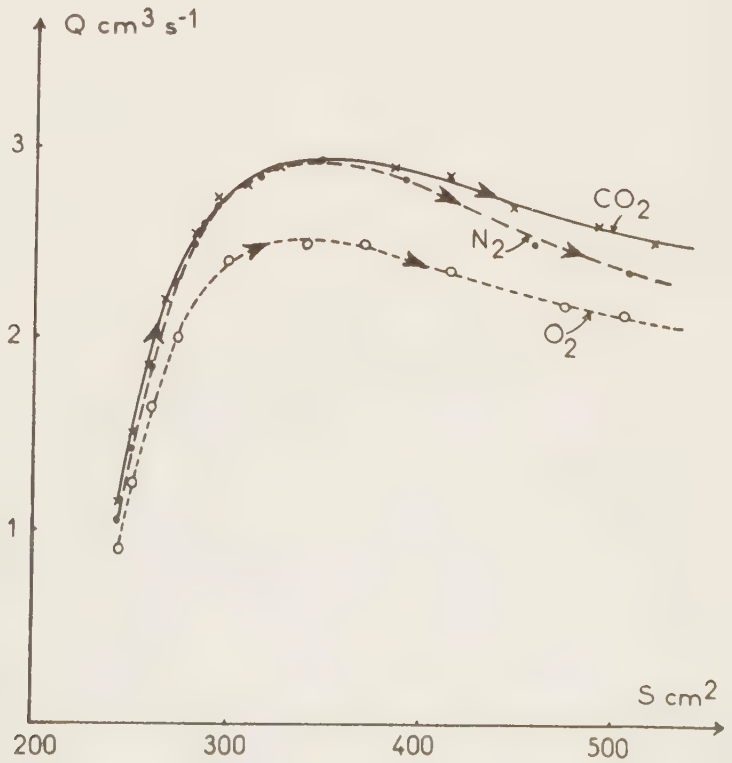


FIG. 17a: DEBITS Q DE GAZ TRAVERSANT TOUTE LA MEMBRANE ELASTIQUE EN FONCTION DE SA SURFACE

× CO_2
• N_2
○ O_2

Cette figure montre que malgré l'augmentation de la surface et la diminution de l'épaisseur (augmentation de $\frac{S}{e}$) au cours du gonflement, le débit total traversant la membrane augmente jusqu'à une valeur maximale limite correspondant à la pression de "fluage" de la membrane et finit par décroître. Le même phénomène se présente pour tous les gaz utilisés. Le sens des flèches indique le sens de gonflement de la membrane.

La projection (b) des courbes (℄) sur le plan (xoy) représente la variation de débit total gazeux Q en fonction de la différence de pression Δp de part et d'autre de la membrane (Figure 17 b).

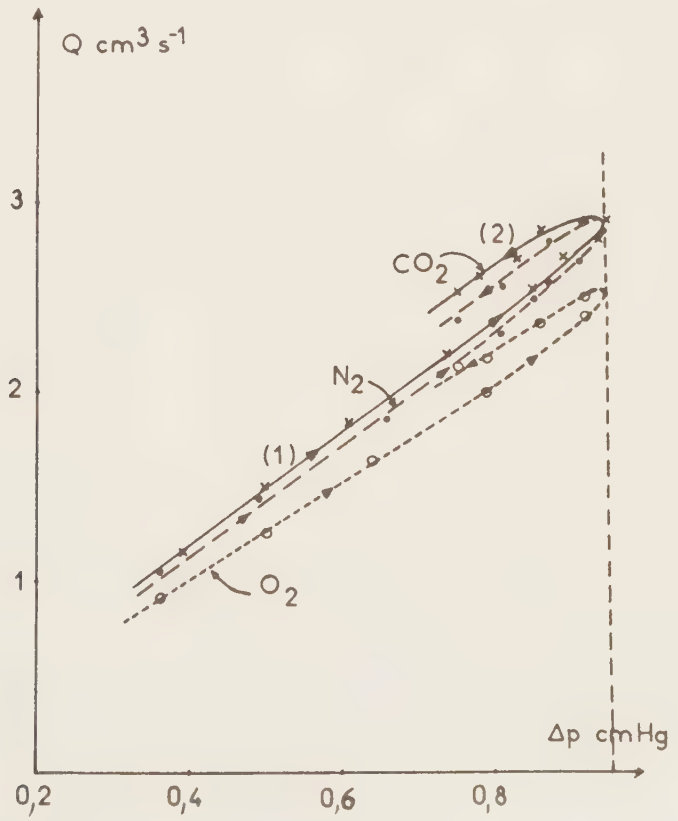


FIG. 17 b : DEBITS Q DE GAZ TRAVERSANT TOUTE LA MEMBRANE ELASTIQUE EN FONCTION DE LA DIFFERENCE DE PRESSION Δp DE PART ET D'AUTRE DE LA MEMBRANE

× CO_2
• N_2
○ O_2

Pendant le gonflement, Q augmente avec Δp, passe par un maximum et ensuite décroît avec Δp. On note toutefois que l'écart entre les deux branches de courbes n'est pas très grand et que Q est quasiment fonction linéaire de la pression.

D'après la relation $Q = P \frac{S}{e} \Delta p$, on en déduit $P \frac{S}{e} \simeq k \simeq$ Constante, ce qui revient à dire que P décroît quand $\frac{S}{e}$ augmente c'est-à-dire pendant le gonflement.

La projection (c) des courbes ($\mathscr{C}$) sur le plan (y0z) représente la variation de la différence de pression

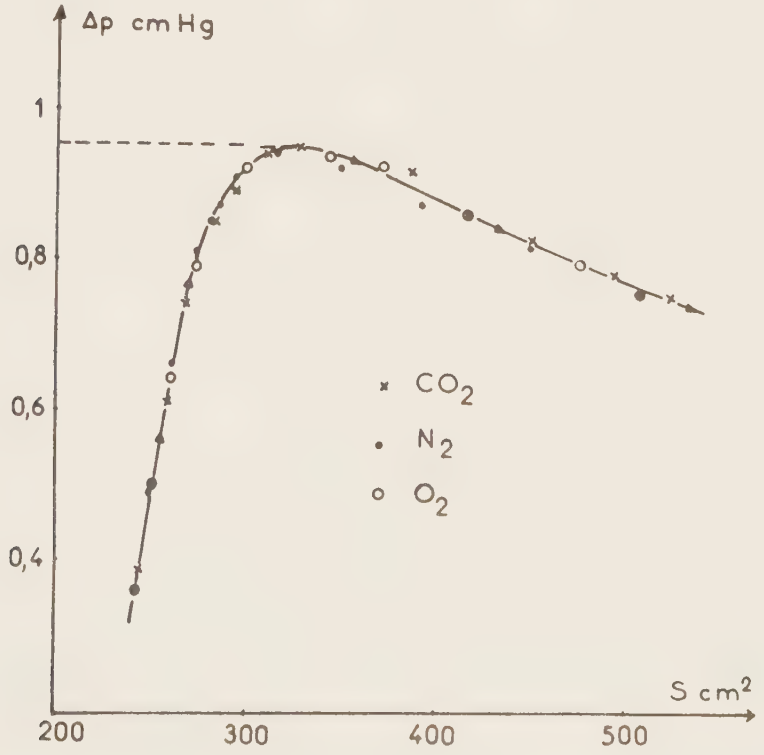


FIG. 17c : VARIATION DE LA DIFFERENCE DE PRESSION DE PART ET D'AUTRE DE LA MEMBRANE EN FONCTION DE SA SURFACE

supportée par la membrane en fonction de sa surface. Elle donne lieu, quel que soit le gaz utilisé, à une courbe unique, représentée sur la figure 17 c et qui a déjà été utilisée pour la détermination de la tension membranaire (Figure 14 [1]), équation (I-23 b). Ainsi la connaissance de la variation de la contrainte avec l'étirement permet de déterminer l'équation de la courbe précédente en remplaçant dans les équations (I-26 a) et (I-26 b), ΔS par $S - S_0$:

$$(I\text{-}31\ a)\quad \boxed{\Delta p = 6{,}55.10^3 \cdot \frac{e_0}{\sqrt{S_0}} \cdot \frac{(\frac{S - S_0}{S_0})^{0,65}}{(1 + \frac{S - S_0}{S_0})^{1,5}}} \quad \text{pour } S < S_\Phi$$

$$(I\text{-}31\ b)\quad \boxed{\Delta p = 4{,}85.10^3 \cdot \frac{e_0}{\sqrt{S_0}} \cdot \frac{(\frac{S - S_0}{S_0})^{0,39}}{(1 + \frac{S - S_0}{S_0})^{1,5}}} \quad \text{pour } S > S_\Phi$$

S_Φ étant la valeur de surface telle que :

$$\frac{S_\Phi - S_0}{S_0} = \Phi = 0{,}32$$

Les équations des courbes de la figure 17-a seront déterminées par les variations des perméabilités avec l'étirement.

IV.C. 6 - Evaluation des flux de gaz purs. Determination de la permeabilite en fonction de l'etirement

En rapportant les débits Q à l'unité de surface, on obtient les courbes de la figure 18 correspondant aux flux J des différents gaz en fonction de la différence de pression Δp.

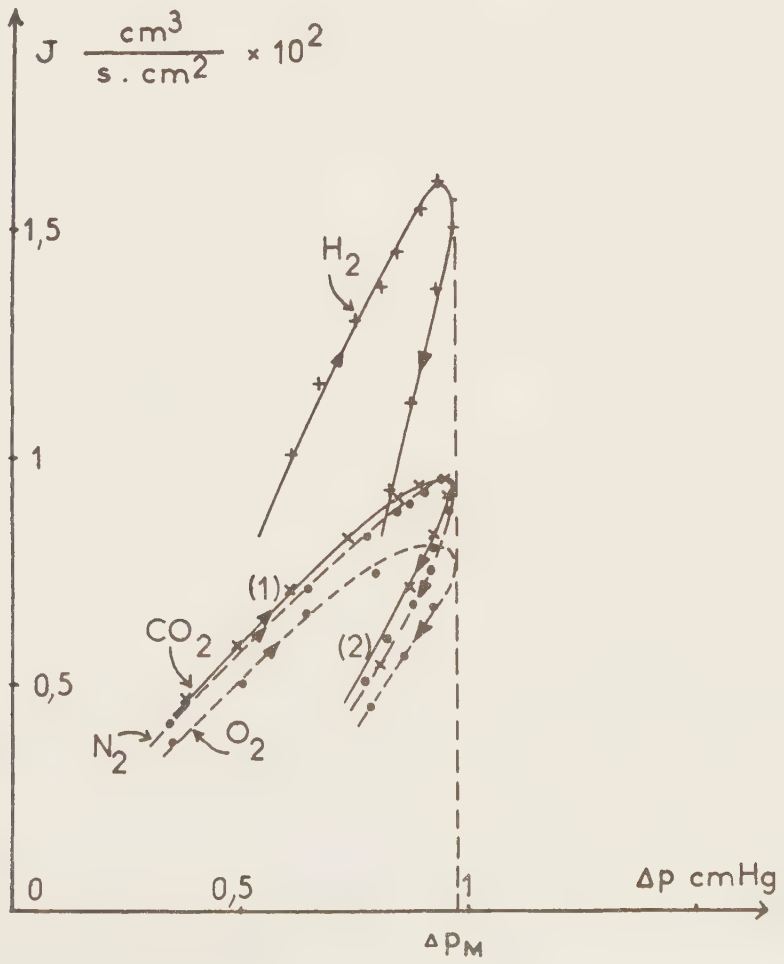


FIG. 18 : Variation des flux J de gaz purs traversant la membrane en fonction de la difference de pression Δp au cours du gonflement

On remarque le passage préférentiel à travers la membrane de l'hydrogène vis-à-vis des autres gaz essayés : N_2 , CO_2 , O_2 . La forte perméabilité de la membrane suppose l'existence des micropores.

Si on compare la série de courbes de la figure 17 b à celle de la figure 18, on constate que dans le premier cas (Figure 17 b) les pentes des tangentes aux courbes augmentent avec le gonflement ce qui fait que la deuxième partie (branche 2) de la courbe est située au dessus de la première (branche 1). Dans le deuxième cas (figure 18), c'est le phénomène inverse car les valeurs de débit sont rapportées à l'unité de surface ce qui amène la deuxième partie de la courbe en dessous de la première. On remarque que dans les deux cas, toutes les courbes sont tangentes à la droite ayant pour équation :

(I-32) $$\boxed{y - \Delta p_M = 0}$$

C'est aussi *l'équation du plan tangent à toutes les courbes (℄) de l'espace*.

A - VARIATION DE LA PERMEABILITE EN FONCTION DE L'ETIREMENT

Les valeurs des flux précédentes permettent de calculer celles des perméabilités correspondantes

grâce à la connaissance de la variation de l'épaisseur avec l'étirement (équation I-20).

$$P = J \frac{e}{\Delta p}$$

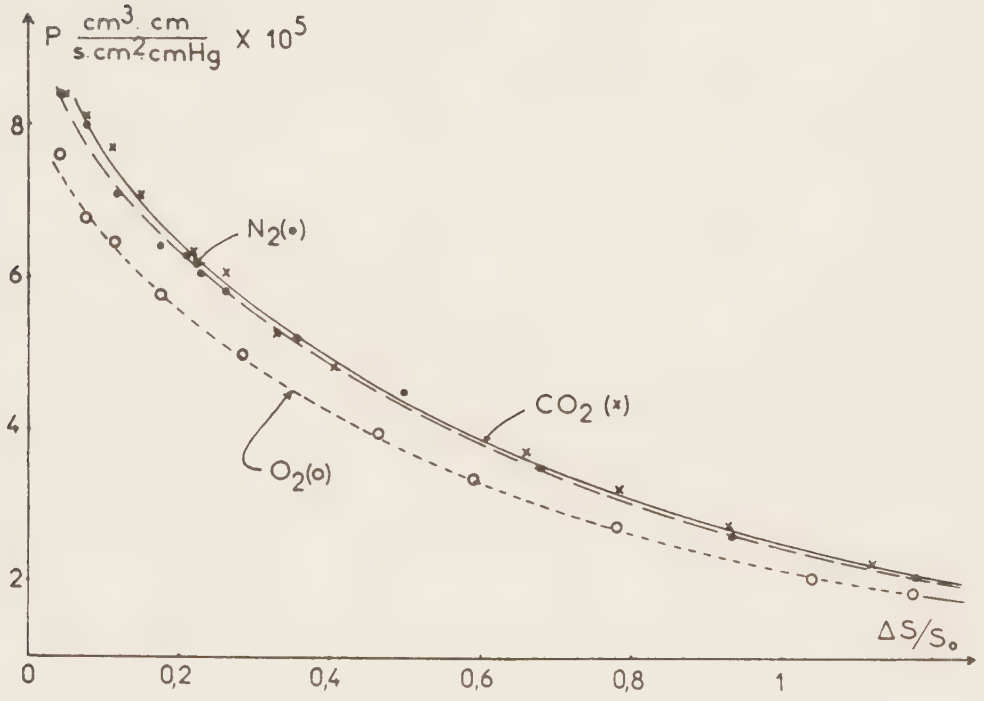


FIG. 19 : VARIATION DE LA PERMEABILITE P DE LA MEMBRANE AUX DIFFERENTS GAZ EN FONCTION DE L'ETIREMENT $\frac{\Delta S}{S_0}$

Les courbes représentant les variations de perméabilité P pour les différents gaz, en fonction de la surface S de la membrane, sont portées sur la figure 19. Elles montrent que les perméabilités pour tous les gaz utilisés décroissent avec l'étirement (ou augmentation de la surface S de la membrane).

Si nous portons les variations de P en fonction de l'augmentation de surface $\frac{\Delta S}{S_0}$ dans un repère semi-logarithmique (figure 20),

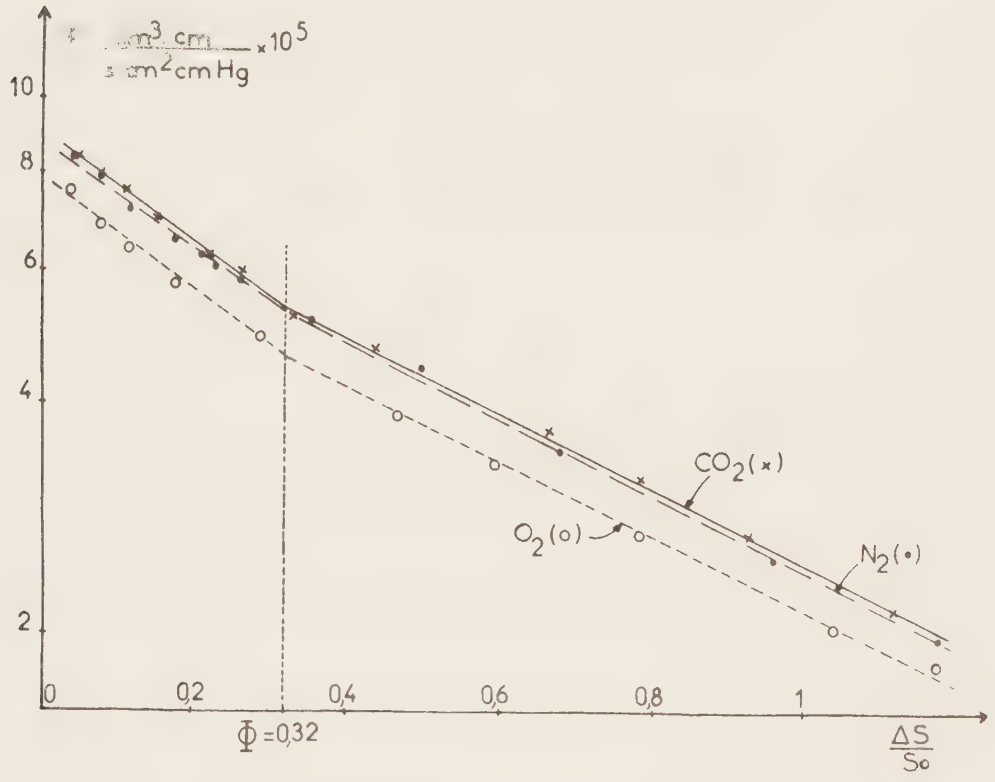


FIG. 20 : VARIATION DE LA PERMEABILITE P DE LA MEMBRANE AUX DIFFERENTS GAZ EN FONCTION DE L'ETIREMENT $\frac{\Delta S}{S_0}$ EN COORDONNEES SEMI LOGARITHMIQUES

Φ = VALEUR DE $\frac{\Delta S}{S_0}$ CORRESPONDANT AU FLUAGE DE LA MEMBRANE

Nous obtenons deux séries de droites dont les intersections correspondent à $\frac{\Delta S}{S_0} = \Phi$. Les droites permettent alors de déterminer les équations des perméabilités en fonction de l'étirement pour différents gaz dans le domaine de travail.

Pour $\frac{\Delta S}{S_0} < \Phi$:

$$P_{CO_2} = 9{,}1.10^{-5}\ e^{-1{,}56\ \frac{\Delta S}{S_0}}$$

(I-33 a)
$$P_{N_2} = 8{,}9.10^{-5}\ e^{-1{,}54\ \frac{\Delta S}{S_0}}$$

$$P_{O_2} = 8.10^{-5}\ e^{-1{,}71\ \frac{\Delta S}{S_0}}$$

Pour $\frac{\Delta S}{S_0} > \Phi$:

$$P_{CO_2} = 7{,}8.10^{-5}\ e^{-1{,}13\ \frac{\Delta S}{S_0}}$$

(I-33 b)
$$P_{N_2} = 7{,}8.10^{-5}\ e^{-1{,}15\ \frac{\Delta S}{S_0}}$$

$$P_{O_2} = 6{,}6.10^{-5}\ e^{-1{,}10\ \frac{\Delta S}{S_0}}$$

B - EQUATIONS $H(Q,S) = 0$

$$Q = P\ \frac{S}{e}\ \Delta p$$

En tenant compte de la relation (I-20)

$$Q = P\ \frac{S^2}{S_0\ e_0}\ \Delta p$$

En remplaçant P et Δp par leurs valeurs (équations I-26 a, I-26 b, I-33 a, I-33 b), on obtient les débits Q traversant la membrane en fonction de

de la surface pour différents gaz :

Pour $S < S_\Phi$

$$Q_{CO_2} = 0,59 \frac{S^2}{S_0^{1,5}} \frac{\left(\frac{S - S_0}{S_0}\right)^{0,65}}{\left(1 + \frac{S - S_0}{S_0}\right)^{1,5}} e^{-1,56 \frac{S - S_0}{S_0}}$$

(I-34 a) $$Q_{N_2} = 0,58 \frac{S^2}{S_0^{1,5}} \frac{\left(\frac{S - S_0}{S_0}\right)^{0,65}}{\left(1 + \frac{S - S_0}{S_0}\right)^{1,5}} e^{-1,54 \frac{S - S_0}{S_0}}$$

$$Q_{O_2} = 0,52 \frac{S^2}{S_0^{1,5}} \frac{\left(\frac{S - S_0}{S_0}\right)^{0,65}}{\left(1 + \frac{S - S_0}{S_0}\right)^{1,5}} e^{-1,71 \frac{S - S_0}{S_0}}$$

Pour $S > S_\Phi$

$$Q_{CO_2} = 0,38 \frac{S^2}{S_0^{1,5}} \frac{\left(\frac{S - S_0}{S_0}\right)^{0,39}}{\left(1 + \frac{S - S_0}{S_0}\right)^{1,5}} e^{-1,13 \frac{S - S_0}{S_0}}$$

(I-34 b) $$Q_{N_2} = 0,38 \frac{S^2}{S_0^{1,5}} \frac{\left(\frac{S - S_0}{S_0}\right)^{0,39}}{\left(1 + \frac{S - S_0}{S_0}\right)^{1,5}} e^{-1,15 \frac{S - S_0}{S_0}}$$

$$Q_{O_2} = 0,32 \frac{S^2}{S_0^{1,5}} \frac{\left(\frac{S - S_0}{S_0}\right)^{0,39}}{\left(1 + \frac{S - S}{S}\right)^{1,5}} e^{-1,10 \frac{S - S_0}{S_0}}$$

Ainsi les équations de toutes les courbes (6) de l'espace (Figure 17) sont déterminées d'une part, par deux séries d'équations (I-34 a et I-34 b) précédentes de la forme :

(I-30) $$H (Q, S) = 0$$

et d'autre part, par les équations(I-31 a et I-31 b) de la forme :

(I-28) $$F (\Delta p, S) = 0$$

IV. C. 7 - SEPARATION DE MELANGES DE GAZ

Nous avons choisi le mélange de deux gaz : hydrogène et gaz carbonique d'une part, parce que leur comportement diffère quand on passe de la diffusion de FICK à celle de KNUDSEN, et d'autre part, parce que leur séparation intéresse la purification de l'hydrogène pour les piles à combustibles.

Si on désigne la sélectivité réelle α de gaz A par rapport au gaz B comme étant le rapport des perméabilités de la membrane vis-à-vis de ces deux gaz respectifs :

$$\alpha = \frac{P_A}{P_B}$$

et si on a x % de A en amont, le pourcentage X de ce gaz du côté aval est égal à :

$$X\ \% = \frac{100\ \alpha x}{\alpha x + (100 - x)}$$

d'où :

$$\alpha = \frac{(100 - x)\ X}{(100 - X)\ x}$$

Les résultats expérimentaux montrent qu'avec un mélange CO_2 - H_2 à 42 % de H_2 , le mélange recueilli à travers la membrane élastique étirée s'enrichit en hydrogène jusqu'à une concentration de 75,6 % en H_2 .

La valeur de sélectivité correspondant à cet enrichissement est de :

$$\alpha = \frac{(100 - 42)\ 75{,}6}{(100 - 75{,}6)\ 42} = 4{,}3$$

Le débit d'extraction est, en outre, très élevé puisque pour 300 cm^2 de surface de membrane, il est de l'ordre du centimètre cube par seconde pour une différence de pression voisine du centimètre de mercure.

La forte perméabilité de la membrane et le transfert sélectif de l'hydrogène montre que l'écoulement est de type KNUDSEN dont la sélectivité théorique est

de $\frac{\sqrt{44}}{\sqrt{2}} = 4,7$. On peut penser que dans une telle membrane le diamètre des pores est de l'ordre du mμ car on travaille à la pression atmosphérique où les libres parcours moyens des gaz sont de l'ordre de 100 mμ.

V- CONCLUSION

Dans l'optique de la séparation de l'hydrogène pour les piles à combustibles, nous avons étudié successivement le transfert des gaz à travers les membranes poreuses, non-poreuses et élastiques. Les membranes poreuses ne sont pas sélectives sauf sous très faibles pressions. Les membranes non-poreuses sont sélectives mais peu perméables. Dans les deux cas, les débits de gaz filtrés restent trop faibles. Nos membranes en caoutchouc minces et étirées ont réussi à concilier la sélectivité et perméabilité. En effet la faible densité de l'hydrogène vis-à-vis des autres gaz, favorise la séparation par un écoulement de type KNUDSEN, et le débit d'extraction élevé explique la forte porosité de la membrane malgré le faible diamètre des pores. On pourrait ainsi, grâce à la sélectivité de 4,3 en faveur de l'hydrogène, obtenir à partir d'un mélange équimoléculaire de $CO_2 + H_2$ de l'hydrogène à 98,7 % avec trois étages de filtration et 99,9 % avec 4 étages de filtration.

Cette étude appliquée nous a permis de voir le comportement des gaz en fonction du diamètre des pores et surtout de dégager et calculer les différents paramètres concernant la perméation gazeuse à travers les membranes élastiques étirées dans deux dimensions. L'étirement, sous forme sphérique de ces membranes, permet de déterminer, en une seule opération, les variations continues de perméabilité et de contrainte appliquées à la membrane. Les valeurs de contrainte confirment la variation du module de YOUNG pendant l'étirement effectué jusqu'à maintenant suivant une seule direction [45].

C H A P I T R E I I

TRANSFERT DES GAZ DISSOUS A TRAVERS LES MEMBRANES

TRANSPORT FACILITE

I - INTRODUCTION

Le chapitre précédent nous a permis de voir comment évoluent les gaz à travers les membranes lorsque ces dernières se trouvent en contact avec des phases gazeuses. Il arrive souvent dans la pratique que ces mêmes membranes soient en présence de phases liquides dont elles extraient et véhiculent plus ou moins sélectivement des solutés ioniques aussi bien que des molécules gazeuses. Cependant, il n'y a pas à notre connaissance d'études approfondies traitant du transfert des gaz dissous à travers les membranes. La raison est que ce transfert est souvent perturbé par des contraintes dynamiques de diffusion et par des réactions chimiques en phase liquide. En effet, le coefficient de diffusion des gaz devient beaucoup plus faible (environ 10.000 fois) lorsqu'on passe de la phase gazeuse à la phase liquide. A la perméation gazeuse classique à travers les membranes, il va se superposer des phénomènes de freinage de la diffusion dans la zone liquidienne proche de la membrane. Cette zone, appelée encore couche-limite de diffusion, contrôle, dans la plupart des cas, le transport des gaz dissous à travers les membranes. L'apparition de membranes artificielles très perméables aux gaz renforce l'importance pratique de ce facteur.

Nous allons traiter d'abord le cas idéal de transport gazeux sans contrainte ni réaction en phase liquide pour dégager les paramètres permettant d'analyser ensuite le cas général de transport avec contrainte physique et réaction chimique en phase liquide. Cette étude nous montrera, par ailleurs, que certains catalyseurs, au niveau de la membrane, peuvent avoir un effet favorable sur l'efficacité du transport gazeux facilité.

II - PARTIE THÉORIQUE

II. A - TRANSFERT DES GAZ DISSOUS A TRAVERS LES MEMBRANES SANS RÉACTION CHIMIQUE AVEC LE MILIEU LIQUIDE

L'étude de ce transfert de gaz a été abordé par YASUDA et STONE [46] en 1966. Ils ont trouvé que les valeurs de perméabilité des membranes étaient beaucoup plus élevées pour les gaz en solution dans l'eau qu'en phase gazeuse et ils ont attribué ce fait à la solubilité de l'eau dans les polymères même hydrophobes. Les calculs et expériences ont été repris peu après par YASUDA qui a constaté qu'en réalité c'est le phénomène

inverse qui se produit et que les membranes sont au contraire moins perméables lorsqu'elles sont en présence de phases aqueuses [47]. Cette différence de perméabilité est due au phénomène de polarisation de concentration à l'interface eau-membrane, elle devient négligeable dans le cas idéal de transfert sans contrainte en phase liquide.

II.A. 1 - TRANSFERT IDEAL SANS CONTRAINTE EN PHASE LIQUIDE

II.A. 1 a - MEMBRANES NON-POREUSES HYDROPHOBES

Le transfert idéal sans contrainte en phase liquide suppose une uniformité parfaite de la concentration gazeuse en tout point de la solution. C'est le cas d'un liquide très bien agité. Le transport des gaz dissous à travers les membranes hydrophobes non-poreuses fait intervenir les états successifs suivants :

1. Désorption du gaz du liquide donneur
2. Dissolution du gaz en amont de la membrane
3. Diffusion du gaz dans la membrane suivant son gradient de pression partielle.

4. Désorption du gaz en aval de la membrane

5. Dissolution du gaz dans le liquide récepteur

Comme pour le système gaz-membrane-gaz, l'évolution du gaz dans le système liquide-membrane-liquide, d'un côté à l'autre de la membrane, se fait toujours suivant son propre gradient de pression partielle, même si d'autres gaz sont présents en solution. De ce fait, on peut séparer des mélanges de gaz dissous par perméation à travers les membranes [48]. Les profils de pressions partielles, pour un gaz donné, ne présentent pas de discontinuité (Figure 21 a). Par contre, la concentration du gaz change quand on passe d'un milieu à un autre, ce qui entraîne une rupture du profil de concentration (Figure 21 b)

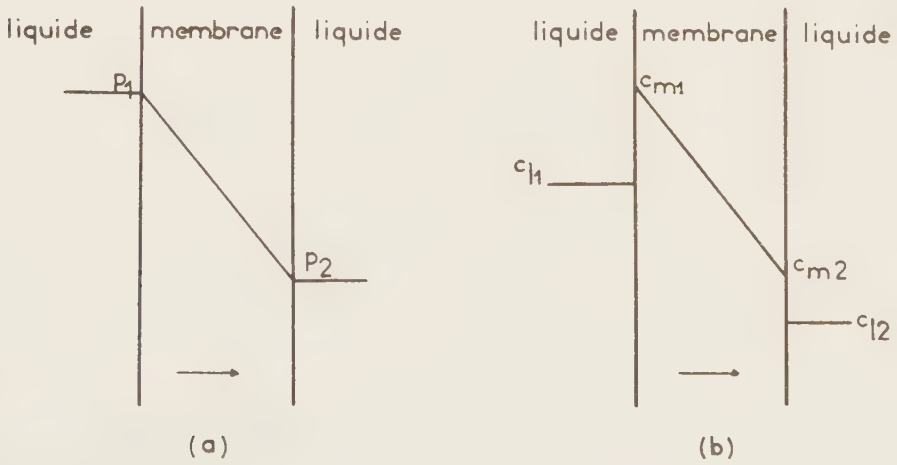


FIG. 21 : PROFILS DE PRESSION PARTIELLE (a) ET DE CONCENTRATION (b) DU GAZ À L'INTÉRIEUR D'UNE MEMBRANE HYDROPHOBE EN RÉGIME STATIONNAIRE

On remarque que la différence entre les systèmes gaz-membrane-gaz et liquide-membrane-liquide se trouve seulement au niveau des concentrations du gaz dans les liquides.

Les concentrations de gaz en solution et dans la membrane obéissent à la loi de HENRY aux pressions couramment utilisées et ne dépendent que de la nature du gaz et du solide (ou liquide) dans lequel il se dissout :

$$c = \sigma\, p$$

σ étant la constante de solubilité

L'application de la loi de FICK donne donc la valeur du flux de gaz traversant la membrane :

$$J = - D \frac{\partial c}{\partial x}$$

$$J = D \sigma \frac{p_1 - p_2}{e} \qquad \text{(II-1)}$$

Le produit $D \sigma$ est par définition la perméabilité P de la membrane puisqu'il représente le rapport du flux de gaz J à la "driving-force" qui est ici égale au gradient de pression :

$$J = - P \frac{\partial p}{\partial x}$$

On remarque que la perméabilité d'une membrane est une grandeur phénoménologique. Elle dépend de l'expression du gradient de force. Elle a la même valeur que le coefficient de diffusion lorsque le gradient de force est exprimé en gradient de concentration :

$$J = - D \frac{\partial c}{\partial x}$$

On voit donc que la notion de perméabilité est bien plus générale car elle englobe tous les phénomènes de transport transmembranaire sans qu'il s'agisse nécessairement d'une diffusion.

Une fois la perméabilité de la membrane connue, la valeur du flux gazeux ne dépend que du gradient de pression partielle. Ainsi la connaissance des concentrations c_{l_1} et c_{l_2} dans les liquides de part et d'autre de la membrane (Figure 21 b) est insuffisante pour déterminer le flux gazeux, il faut connaître aussi les valeurs de solubilité de ces gaz dans les liquides σ_{l_1} et σ_{l_2} pour avoir le gradient de pression partielle et par suite le flux gazeux :

$$J = P \frac{\frac{c_{l_1}}{\sigma_{l_1}} - \frac{c_{l_2}}{\sigma_{l_2}}}{e} \qquad \text{(II-2)}$$

En remplaçant par $D\sigma$, il est possible de déterminer le coefficient de diffusion D du gaz à l'intérieur de la membrane à partir du flux gazeux J :

(II-3)
$$D = \frac{Je}{\sigma} \cdot \frac{\sigma_{l_1} \cdot \sigma_{l_2}}{c_{l_1} \sigma_{l_2} - c_{l_2} \sigma_{l_1}}$$

Ainsi le coefficient de perméabilité caractérise le transport gazeux à travers les membranes. Dans le cas idéal où il n'existe aucune perturbation en phase liquide, il est identique au coefficient de perméabilité dans le système gaz-membrane-gaz. On approche de ces conditions lorsque la vitesse de diffusion dans la membrane est négligeable devant celle dans le liquide. Ce cas se présente dans la pratique pour des solutions fortement agitées (agitation thermique ou mécanique) ou pour des membranes peu perméables (téflon, polyéthylène).

II.A. 1 b - MEMBRANES POREUSES HYDROPHOBES

L'emploi des membranes poreuses hydrophobes est limité par la pression de perlage au-dessus de laquelle non seulement les gaz, mais aussi les molécules d'eau traversent la membrane. Dans ce qui va suivre, on considérera seulement des pressions totales inférieures à la pression de perlage, ce qui limite le problème au seul transfert gazeux, le liquide ne pénétrant pas dans la membrane. Les membranes poreuses sont très perméables. Pour que la phase liquide soit homogène et qu'on se trouve alors dans le cas idéal, il est nécessaire de travailler sur un faible gradient de concentration. Or l'espace poreux à l'intérieur de la membrane est occupé par la phase gazeuse composée le plus souvent en pratique d'un mélange de gaz. Ce transport du gaz d'une face à l'autre de la membrane se fait donc par diffusion à travers ce mélange gazeux (Figure 22 a).

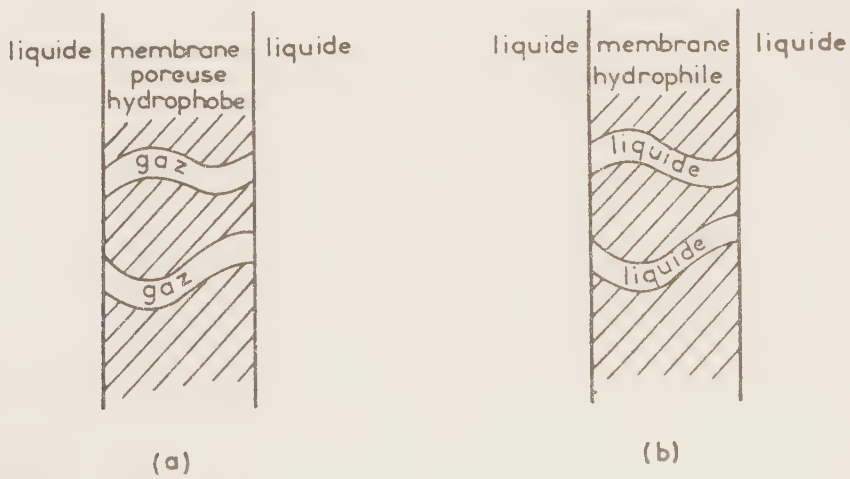


FIG. 22 : TRANSFERT DES GAZ À TRAVERS LES MEMBRANES POREUSES HYDROPHOBES (a) ET LES MEMBRANES HYDROPHILES (b) PAR L'INTERMÉDIAIRE DES PORES

Deux cas peuvent se produire :

1. Si le diamètre des pores est faible par rapport au libre parcours moyen, c'est la diffusion de KNUDSEN qui conditionne le transfert gazeux.

2. Si ce diamètre est voisin ou supérieur au libre parcours moyen, c'est la diffusion moléculaire du gaz qui prédomine.

En résumé, comme dans la plupart des cas il n'y a que peu ou pas de gradient de pression totale, tout se passe comme si on avait un transfert de gaz par phénomène d'interdiffusion (Voir paragraphe II.A. 4 du Chapitre I).

En général, le coefficient de diffusion du gaz dans l'espace des pores est beaucoup plus élevé que dans la phase solide de la membrane ; on peut dire qu'en fait le transport du gaz se fait uniquement par les pores.

Le coefficient de diffusion D_p du gaz à l'intérieur de l'espace poreux doit être corrigé de deux facteurs pour avoir le coefficient de diffusion "effectif" $\bar{D}$ à travers la membrane :

-facteur de porosité ε défini comme le rapport du volume V_p des pores au volume V_m de la membrane :

$$\varepsilon = \frac{V_p}{V_m} < 1$$

-facteur de tortuosité q défini comme le carré du rapport de la longueur moyenne l du parcours réel des molécules gazeuses d'une face à l'autre de la membrane à l'épaisseur e de la membrane :

$$q = \left(\frac{l}{e}\right)^2 > 1$$

Le coefficient de diffusion "effectif" $\bar{D}$ à travers la membrane devient alors égal à :

$$\boxed{\bar{D} = D_p \frac{\varepsilon}{q}}$$

Il en est de même pour la perméabilité. Dans la phase gazeuse, elle est reliée au coefficient de diffusion par :

$$P_p = \frac{D_p}{RT}$$

D'où dans le cas de la membrane poreuse

(II-4)
$$\overline{P} = \frac{D_p}{RT} \frac{\varepsilon}{q}$$

D_p étant le coefficient de diffusion dans une phase gazeuse.

II.A.1 c - MEMBRANES HYDROPHILES

Une fois mouillée, la membrane hydrophile comporte deux phases :

-une phase solide assurant sa structure

-une phase liquide où se fait la diffusion des molécules gazeuses.

Ces deux phases sont intimement liées du fait de l'affinité de l'eau pour cette membrane (Figure 22 b).

Les deux liquides, de part et d'autre de la membrane, doivent être de même nature pour éviter qu'une interdiffusion de liquide s'ajoute à la diffusion gazeuse.

Si on désigne par D_l le coefficient de diffusion du gaz dans le liquide, le coefficient de diffusion "effectif"

du gaz dans la membrane est :

$$\overline{D} = D_1 \frac{\varepsilon}{q}$$

La perméabilité du gaz dans le liquide est :

$$P_1 = D_1 \sigma_1$$

σ_1 étant la solubilité du gaz dans ce liquide.

La perméabilité effective sera alors :

(II-5) $$\boxed{\overline{P} = D_1 \sigma_1 \frac{\varepsilon}{q}}$$

On remarque que le coefficient de perméabilité d'une membrane hydrophile est analogue à celui d'une membrane hydrophobe poreuse au facteur k près :

$k = \frac{1}{RT}$ pour une membrane hydrophobe poreuse

$k = \sigma_1$ pour une membrane hydrophile

Ce facteur caractérise la relation entre la concentration du gaz et sa pression partielle suivant la phase où se trouve le gaz .

$$c = \frac{1}{RT} \cdot p \qquad \text{en phase gazeuse}$$

$$c = \sigma p \qquad \text{en phase dissoute}$$

II.A. 2 - TRANSFERT AVEC CONTRAINTE DE DIFFUSION EN PHASE LIQUIDE

En phase liquide, les libres parcours moyens des molécules gazeuses sont beaucoup plus petits qu'en phase gazeuse. Il en résulte que les contraintes de diffusion sont plus importantes. A la température ambiante et sous pression atmosphérique, les coefficients de diffusion des gaz sont de l'ordre de 0,1 à 1 cm^2/s alors que ceux des gaz dans les liquides de viscosité de 1 centipoise, de 10^{-5} à 10^{-4} cm^2/s.

Il nous faut rappeler d'abord les différents types de transferts de masse pour dégager ceux qui sont susceptibles de provoquer des contraintes de diffusion des gaz à travers les membranes.

II.A.2. a - RAPPEL DES DIVERS TYPES DE TRANSFERTS DE MASSE

-Transfert par diffusion moléculaire

Sous l'influence de l'agitation thermique, les molécules gazeuses migrent vers des régions de plus faible

concentration. Le flux de diffusion est donc proportionnel au gradient de concentration (loi de FICK [19]) :

$$J_A = - D_A \frac{\partial c_A}{\partial x}$$

-*Transfert par diffusion thermique*

En présence d'un gradient de température, il peut se produire une diffusion préférentielle d'un gaz. L'effet SORET [51] a donné lieu à des traitements mathématiques et des vérifications exprémentales par CHAPMAN [49] [50]. Le phénomène s'appelle diffusion thermique. Dans le cas d'un mélange binaire, le flux de diffusion thermique d'un composant s'exprime :

$$J_A = D_T \rho' \frac{\partial \ln T}{\partial x}$$

D_T étant le coefficient de diffusion thermique

ρ' étant la densité de la solution

La valeur du flux dépend des dimensions et de la nature chimique des molécules.

-*Transfert sous l'action d'un champ de forces*

Un gradient de pression, de champ électrique ou magnétique, peut provoquer un écoulement forcé. C'est

l'exemple de la migration électrolytique des ions dans un champ de potentiel. La vitesse de migration, en un point donné à l'intérieur du liquide, est donnée par l'équation :

$$J_A = c_A u_A \frac{dV}{dx}$$

u_A = mobilité de A en $\frac{cm^2}{s.volt}$

V = potentiel en volts

c_A = concentration en A

-*Transfert par convection ou par écoulement*

Si le liquide tout entier se déplace dans la direction de diffusion à la vitesse v, le flux de A

$$J_A = v\, c_A$$

c_A étant la concentration en A

-*Transfert par diffusion turbulente*

Les mouvements du liquide peuvent être de nature visqueuse ou turbulente. Dans l'écoulement visqueux, appelé encore laminaire, toutes les particules du liquide suivent des filets parallèles entre eux. Dans le régime turbulent, les trajectoires des molécules ne sont plus

parallèles mais comportent aussi des composantes de la vitesse normales à la direction générale de déplacement du fluide. Il se produit une interpénétration des couches liquides les unes dans les autres provoquant un mouvement désordonné. Le passage du régime laminaire au régime turbulent dépend seulement de la valeur du nombre de REYNOLDS critique :

$$R_e = \frac{\rho' v d'}{\mu}$$

où ρ' = masse spécifique du liquide

μ = viscosité

v = vitesse moyenne du liquide

d' = diamètre du conduit

Pour un conduit cylindrique, le nombre de REYNOLDS critique est voisin de 2 000 en général.

En régime laminaire, le transfert de masse dans les directions normales au déplacement du fluide, se fait par diffusion moléculaire de FICK sous l'effet d'un gradient de concentration.

En régime turbulent, le transfert de masse s'effectue beaucoup plus rapidement grâce au mélange des

couches désordonnées de liquide. Le transfert s'appelle diffusion turbulente. Le flux correspondant peut s'écrire :

$$J_A = - E \frac{\partial c_A}{\partial x}$$

E étant le coefficient de diffusion turbulente

Les coefficients de diffusion turbulente ont des valeurs généralement plus élevées que celles de diffusion moléculaire.

-*Equation générale du transfert de masse* :

Si on suppose que ces différents modes de transferts agissent simultanément sur le déplacement du composé A, on peut faire la somme de ces différents flux :

$$(II\text{-}6) \qquad J_A = - D_A \frac{\partial c_A}{\partial x} + D_T \rho' \frac{\partial \ln T}{\partial x} + c_A u_A \frac{\partial V}{\partial x} + v c_A - E \frac{\partial c_A}{\partial x}$$

En pratique, il est difficile de résoudre globalement une telle équation étant donné que la plupart des coefficients ne sont pas connus et que les variables dépendent beaucoup

de la position et de la concentration des composés.

Dans le cas du transfert des gaz dissous à travers les membranes, il n'y a pratiquement pas de déséquilibre thermique ni de champ de potentiel, le flux de gaz dans les liquides se réduit à :

$$J_A = - D_A \frac{\partial c_A}{\partial x} - E \frac{\partial c_A}{\partial x} + v\, c_A \qquad \text{(II-7)}$$

Ce transfert s'effectue principalement au niveau des couches-limites au contact des membranes.

II.A.2. b - COUCHES-LIMITES AU CONTACT DES MEMBRANES

Quel que soit le type d'écoulement : laminaire ou turbulent de la solution liquide, on sait qu'il existe au voisinage de l'interface membrane-liquide une région où la vitesse de déplacement du liquide devient beaucoup plus faible que dans la masse du liquide [52-53]. Cette région est appelée couche-limite dynamique. A l'intérieur de cette couche-limite, la vitesse du liquide passe progressivement de la valeur maximale à la valeur zéro au contact de la paroi (Figure 23 a)

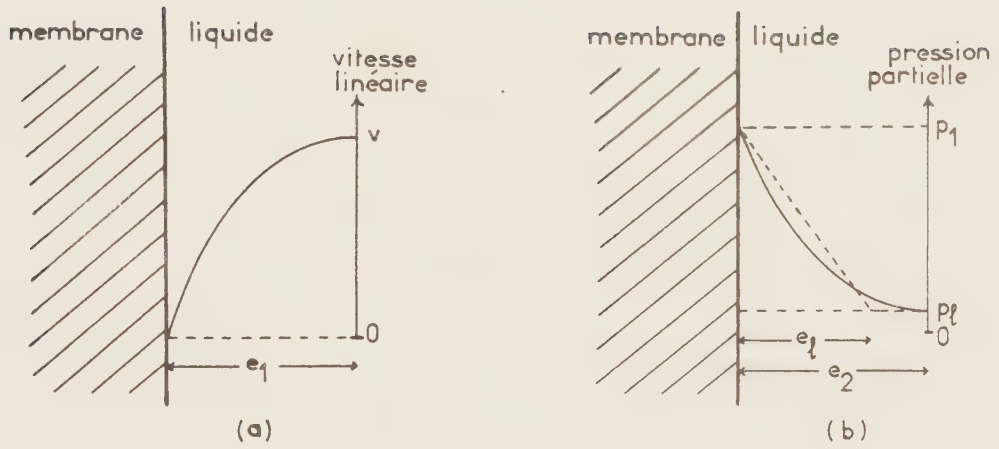


FIG. 23 : PROFILS DE VITESSE LINÉAIRE DU LIQUIDE (a) ET DE PRESSION PARTIELLE DU GAZ DISSOUS DANS LE LIQUIDE (b) À PROXIMITÉ DE LA MEMBRANE

e_1 = ÉPAISSEUR DE LA COUCHE-LIMITE DYNAMIQUE

e_2 = ÉPAISSEUR DE LA COUCHE-LIMITE DE DIFFUSION

e_ℓ = ÉPAISSEUR DE LA COUCHE-LIMITE DE DIFFUSION ÉQUIVALENTE

Pour un écoulement turbulent, la turbulence disparait peu à peu quand on pénètre dans la couche-limite ; la valeur du coefficient de diffusion turbulente décroît et devient nulle à l'interface membrane-liquide. Mais la réalité sous-jacente est extrêmement complexe ; l'assimilation du transfert de masse sous l'effet de la turbulence à une simple diffusion résulte d'une hypothèse explicative simplificatrice.

Si on considère la diffusion d'un gaz à travers une membrane dans un liquide en mouvement, la pression p du gaz décroît progressivement depuis la paroi jusqu'à

une valeur p_1 qui est la pression partielle du gaz dans la masse du liquide (Figure 23 b).

On appelle couche-limite de diffusion la région proche de la membrane où il existe un gradient de concentration ou de pression partielle. Quand on s'éloigne de la membrane, la pression partielle du gaz tend asymptotiquement vers celle de la masse du liquide. Aussi est-il difficile de déterminer expérimentalement l'épaisseur réelle de la couche-limite. On définit souvent, d'une manière arbitraire, cette épaisseur comme étant la distance entre l'interface membrane-liquide et le point où la pression partielle du gaz atteint 99 % de sa valeur dans la masse du liquide. Le calcul théorique de cette épaisseur est difficile et ne présente pas d'application directe au transfert gazeux.

Dans cette perspective, nous définissons *une couche-limite de diffusion équivalente* (Figure 23 b) dont l'épaisseur e_1 satisfait à la relation :

(II-8)
$$J = P_1 \frac{P_i - P_1}{e_1}$$

J étant le flux de gaz à l'état stationnaire

P_1 étant la perméabilité de la couche liquide

p_i et p_1 étant les pressions partielles du gaz à l'interface membrane-liquide et dans la masse du liquide respectivement

Elle est donc équivalente à une couche liquide de même nature mais immobile et soumise uniquement à la diffusion moléculaire. Le profil de pression partielle à l'état stationnaire est alors linéaire à l'intérieur de cette couche.

La couche-limite de diffusion équivalente intéresse directement le transfert gazeux puisque la connaissance de son épaisseur donne directement la valeur du flux gazeux. Cette épaisseur est une traduction simple de tous les paramètres intervenant dans le transfert gazeux aussi bien ceux de dynamique que de perméabilité du liquide. Son existence explique que le gaz émergeant de la membrane est soumis à une contrainte de diffusion supplémentaire, lorsque la membrane est en contact avec un liquide visqueux. Cette contrainte est négligeable lorsque la membrane est en contact d'une phase gazeuse.

Les faibles valeurs du libre-parcours moyen des gaz dans les liquides expliquent que les phases liquides ont une résistance au transfert gazeux beaucoup

plus élevée que les phases gazeuses. Le phénomène est plus marqué à proximité de la membrane parce que l'évacuation et l'alimentation en gaz se font uniquement par diffusion moléculaire.

Ainsi, au contact des phases liquides, la membrane paraît moins perméable qu'au contact des phases gazeuses : les valeurs des perméabilités obtenues expérimentalement par YASUDA étaient plus faibles qu'en phase gazeuse [47]. En réalité la perméabilité de la membrane ne change pas quand on passe d'un milieu à un autre ; le transfert gazeux est simplement diminué par la présence de résistances supplémentaires en phase liquide. Les valeurs de ces résistances se déduiront facilement à partir du calcul de l'épaisseur des couches-limites de diffusion équivalente, calcul que nous effectuerons d'abord dans le cas d'un régime stationnaire ($\frac{\partial p}{\partial t} = 0$), puis en régime d'évolution ($\frac{\partial p}{\partial t} \neq 0$), enfin dans le cas d'un écoulement dans un conduit en régime dynamique établi ($\frac{\partial v}{\partial x} = 0$; v étant la vitesse d'écoulement du liquide, x étant l'axe du conduit).

II.A.2. c - TRANSFERT GAZEUX EN REGIME STATIONNAIRE

Considérons une membrane semi-perméable telle qu'une membrane hydrophobe au contact d'une phase liquide. Sous l'action d'un gradient de concentration, il va se former au niveau de l'interface membrane-liquide une couche de polarisation de concentration ou encore couche-limite de diffusion.

Rappelons que ce phénomène n'existe pas à l'interface membrane-gaz en raison de la plus grande mobilité des molécules gazeuses dans la phase gazeuse $p_2 = p_g$ (Figure 24).

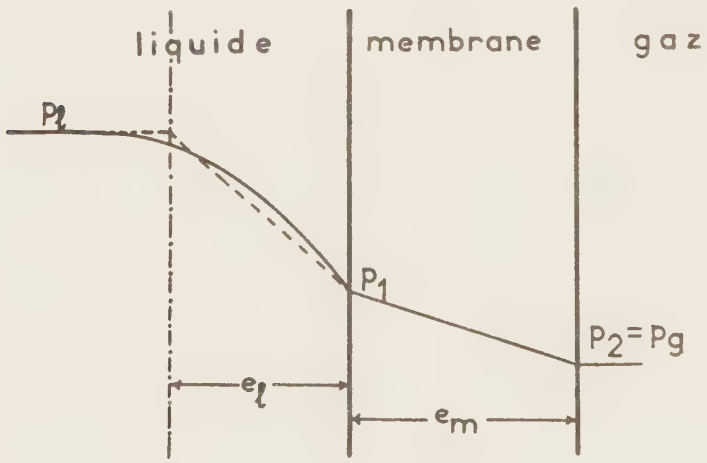


FIG. 24 : PROFIL DE PRESSION PARTIELLE DU GAZ DANS LA MEMBRANE ET DANS LE LIQUIDE EN RÉGIME STATIONNAIRE

—— PRESSION PARTIELLE RÉELLE

---- PRESSION PARTIELLE ÉQUIVALENTE

A l'état stationnaire, les concentrations, et par suite les pressions partielles, en un point, ne varient pas au cours du temps. Il s'établit donc un profil de pressions partielles stables (Figure 24). Sur cette figure, e_l représente l'épaisseur de la couche-limite de diffusion équivalente. A l'intérieur de la couche-limite de diffusion, le profil réel de pression partielle est une courbe ayant pour asymptote la droite représentant la pression partielle p_l dans la masse du liquide. Mais le profil correspondant à la couche-limite de diffusion *équivalente* est une droite.

Nous allons essayer de calculer l'épaisseur de la couche-limite de diffusion équivalente à partir des grandeurs mesurables. La grandeur facilement accessible par l'expérience est le flux J de gaz traversant la membrane et la couche-limite. Il est constant en tout point du système, à l'état stationnaire. En appliquant successivement la 1ère loi de FICK dans la membrane et dans la couche-limite, on a :

$$J = - D_l \frac{\partial c_l}{\partial x_l} = - D_m \frac{\partial c_m}{\partial x_m}$$

soit

$$J = + D_l \sigma_l \frac{p_l - p_i}{e_l} = + D_m \sigma_m \frac{p_i - p_g}{e_m}$$

D'où :

(II-9 a)
$$e_l = \frac{D_l \sigma_l}{J}(p_l - p_g) - \frac{D_l \sigma_l}{D_m \sigma_m} e_m$$

e_m, e_l = épaisseur de la membrane et de la couche-limite de diffusion équivalente

D_m, D_l = coefficient de diffusion du gaz dans la membrane et dans le liquide

σ_m, σ_l = coefficient de solubilité du gaz dans la membrane et dans le liquide

J = flux de gaz à l'état stationnaire

La relation précédente peut se mettre sous une forme plus homogène :

(II-9 b)
$$\frac{p_l - p_g}{J} = \frac{e_l}{D_l \sigma_l} + \frac{e_m}{D_m \sigma_m}$$

D'après la définition de la perméabilité :

$$P = \frac{J}{\left|\frac{\partial p}{\partial x}\right|}$$

on a :

(II-10)
$$\frac{p_l - p_g}{J} = \frac{e}{P_e} = \frac{e_l}{P_l} + \frac{e_m}{P_m} = \frac{1}{G}$$

e : épaisseur totale des couches = $e_l + e_m$

P_e : perméabilité équivalente

G : perméabilité globale du système

Ainsi le système se comporte comme une membrane multicouche. Le rapport $\frac{e}{P}$ est par suite équivalent à une résistance.

$\frac{e_l}{P_l}$ représente donc la résistance en phase liquide

Notons que la perméabilité globale n'a pas la dimension d'une perméabilité rapportée à l'unité d'épaisseur mais d'une perméabilité pour l'épaisseur totale : $G \sim \frac{P_e}{e}$.

II.A.2. d - TRANSFERT GAZEUX EN REGIME D'EVOLUTION

Il arrive en pratique que le système n'atteigne jamais l'état stationnaire, d'une part à cause de la forte perméabilité des membranes, d'autre part à cause du faible volume du réservoir de liquide. Le flux, par suite, varie au cours du temps. Or, la détermination expérimentale d'un flux instantané s'avère difficile et peu précise. Aussi est-il nécessaire de partir d'une autre grandeur pour calculer l'épaisseur de la couche-limite.

Les calculs qui suivent montrent comment on peut y parvenir à partir de la pression partielle p_l qui peut être aisément mesurée en continu.

-*Détermination de la perméabilité globale G du système* :

Considérons l'absorption ou la désorption d'un gaz dissous dans un liquide de volume V_l à travers une membrane. Avec l'hypothèse que la perméabilité globale du système (membrane + couche-limite) est indépendante du gradient de pression partielle du gaz, la cinétique de transfert est du 1er ordre. On peut alors écrire :

$$v = \frac{dn}{dt} = - K' (p_l - p_g)$$

$$dn = d (c_l V_l) = \sigma_l \, dp_l \, V_l$$

c_l, σ_l = concentration, constante de solubilité du gaz dissous

V_l = volume de la solution

n = nombre de moles de gaz

Des deux relations précédentes on tire :

(II-11 a) $$\sigma_l \, V_l \, \frac{dp_l}{dt} = -K' \, (p_l - p_g)$$

(II-11 b) $$\boxed{\ln \frac{p_l - p_g}{p_l^0 - p_g} = - \frac{K'}{\sigma_l \, V_l} \, t}$$

La différence $p_l - p_g$ est positive pour une désorption. Elle est négative pour une absorption.

p_l^0 est la pression partielle initiale du gaz dans le liquide.

La courbe représentative de $\ln \left| p_l - p_g \right|$ en fonction du temps est une droite de pente k :

$$\boxed{k = - \frac{K'}{\sigma_l \, V_l}}$$

k représente ainsi la constante de vitesse soit d'absorption, soit de désorption. Il aura la dimension de l'inverse d'un temps (cinétique du 1er ordre).

Cette pente est reliée à la perméabilité globale G en égalisant les vitesses de transfert :

$$V = G \, S_m \, (p_l - p_g) = k \, \sigma_l \, V_l \, (p_l - p_g)$$

D'où :

(II-12) $$G = k\ \sigma_1\ V_1\ \frac{1}{S_m}$$

S_m étant la surface de la membrane

-Calcul de l'épaisseur de la couche-limite de diffusion équivalente :

Nous avons vu précédemment que le système est équivalent à une membrane multicouche dont la perméabilité globale est reliée à la perméabilité des couches par la relation :

$$\frac{1}{G} = \frac{e_1}{P_1} + \frac{e_m}{P_m}$$

soit $$\frac{S_m}{k\ \sigma_1\ V_1} = \frac{e_1}{D_1\ \sigma_1} + \frac{e_m}{P_m}$$

D'où :

(II-13) $$e_1 = D_1\ \sigma_1\ \left(\frac{S_m}{k\ \sigma_1\ V_1} - \frac{e_m}{P_m} \right)$$

-*Evolution de la pression partielle du gaz dissous au cours du temps* :

La relation (II-11 b) est équivalente à :

$$p_l - p_g = (p_l^0 - p_g) \exp\left(-\frac{K't}{\sigma_l V_l}\right)$$

(II-14 a) $$\boxed{p_l = p_g + (p_l^0 - p_g) \exp\left(-\frac{G.S_m t}{\sigma_l V_l}\right)}$$

Dans le cas où $p_g = 0$ (balayage de l'autre face de la membrane par un gaz de nature différente) on est ramené à :

(II-14 b) $$p_l = p_l^0 \exp\left(-\frac{G.S_m t}{\sigma_l V_l}\right)$$

La pression partielle du gaz dissous dans le liquide varie exponentiellement en fonction du temps.

II.A.2. e - TRANSFERT GAZEUX AVEC ECOULEMENT EN REGIME DYNAMIQUE ETABLI

L'écoulement des liquides dans les conduits donne parfois lieu à des échanges de gaz dissous avec les

parois du conduit, analogues à un échange de chaleur. L'échange peut se faire avec une partie ou la totalité de la surface de la paroi. Nous supposons que tout le long du conduit, la section reste la même ainsi que la surface perméable.

Lorsqu'un fluide pénètre à l'intérieur d'un conduit, la répartition des vitesses se modifie depuis l'entrée jusqu'à une certaine zone à partir de laquelle le régime de vitesses devient identique dans toutes les sections normales à l'axe du conduit : on est alors en régime dynamique établi. Dans ce qui suit, nous supposerons que le transfert gazeux ne s'effectuera que suivant ce régime.

II.A.2.e α - Détermination de la perméabilité globale G du système :

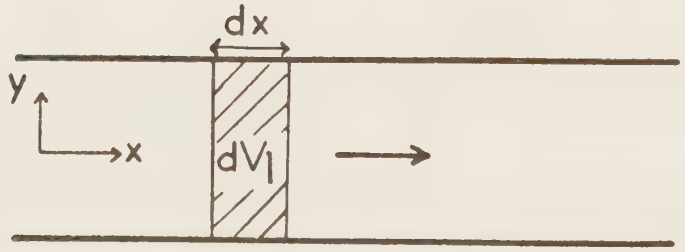


FIG. 25 : DIFFUSION DE GAZ DANS UN VOLUME ÉLÉMENTAIRE dV_1 DE LIQUIDE EN ÉCOULEMENT

Considérons un élément de volume dV_l de liquide (Figure 25)

$$dV_l = s\,dx$$

s étant la section du conduit

Pendant l'écoulement, cette section se déplace sans modification de forme ni de volume. Seule la concentration du gaz dissous dans cet élément de volume varie. Tout se passe comme si on soumettait un élément de volume fixe à un échange de gaz à travers la paroi.

La vitesse de déplacement linéaire v est par définition :

$$v = \frac{dx}{dt}$$

Si on considère $x = 0$ à $t = 0$, on a :

$$t = \frac{x}{v}$$

En remplaçant t par sa valeur dans les relations (II-14), on a :

(II-15 a) $$\bar{p}_l = \bar{p}_g + (\bar{p}_l^0 - \bar{p}_g) \exp\left(-\frac{G}{\sigma_l} \cdot \frac{dS_m}{dV_l} \cdot \frac{x}{v}\right)$$

(II-15 b) $$\bar{p}_l = \bar{p}_l^0 \exp\left(-\frac{G}{\sigma_l} \cdot \frac{dS_m}{dV_l} \cdot \frac{x}{v}\right)$$

$\bar{p}_1^0$ et $\bar{p}_1$ étant les pressions partielles moyennes du gaz dans les sections du conduit à l'origine et à l'abcisse x.

Nous utilisons les notations de pressions partielles moyennes $\bar{p}$ car la pression partielle n'est pas constante pour toute la section, elle varie de l'axe à la paroi du conduit.

Le rapport $\frac{dS_m}{dV_1}$ dépend de la forme du conduit et de sa surface perméable ; il est indépendant de x. Dans la pratique, on utilise couramment des membranes perméables planes ou des tuyaux perméables cylindriques.

Dans le cas d'un tuyau cylindrique dont toute la paroi est perméable, on a :

$$\left.\begin{aligned} dV_1 &= R'^2 \pi \, dx \\ dS_m &= 2 \pi R' \, dx \end{aligned}\right\} \rightarrow \frac{dS_m}{dV_1} = \frac{2}{R'}$$

La relation (II-15 b) donne par suite :

(II-16 a)
$$\bar{p}_1 = \bar{p}_1^0 \exp\left(-\frac{2G}{R'\sigma_1}\frac{x}{v}\right)$$

Les membranes planes utilisées séparent souvent deux compartiments hémicylindriques (type cellule de dialyse Technicon), on a alors :

$$dS_m = 2\,R'\,dx$$

$$dV_l = \frac{\pi R'^2}{2}\,dx$$

$$\Rightarrow \frac{dS_m}{dV_l} = \frac{4}{\pi R'}$$

La relation (II-15 b) donne par suite :

(II-16 b)
$$\boxed{\bar{p}_l = \bar{p}_l^{\,0} \exp\left(-\frac{4\,G}{\pi R'\,\sigma_l}\,\frac{x}{v}\right)}$$

Les relations (II-16) montrent que le profil de pression partielle du gaz est exponentielle le long du conduit. (Figure 26).

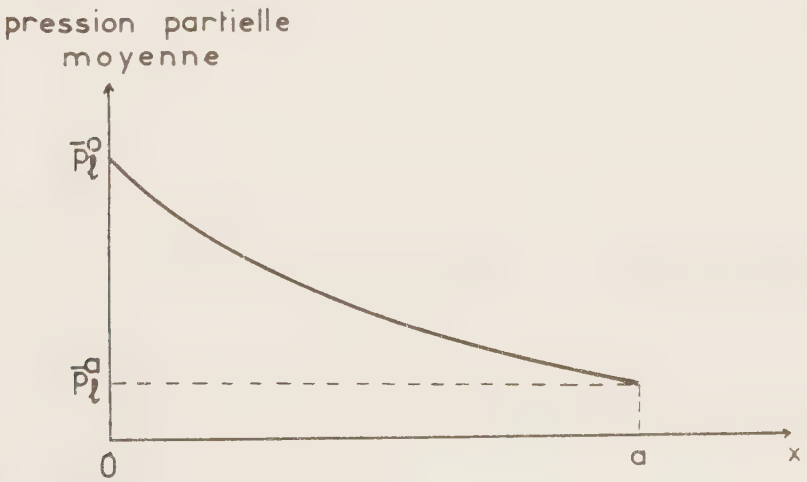


FIG. 26 :: PROFIL DE PRESSION PARTIELLE MOYENNE DU GAZ DISSOUS DANS UN LIQUIDE EN ÉCOULEMENT À L'INTÉRIEUR DU CONDUIT PERMEABLE
x = AXE DU CONDUIT

A la place de la vitesse linéaire du liquide on mesure souvent le débit Q_l qui est le produit de la vitesse linéaire v par la section s :

$$Q_l = \frac{dV_l}{dt} = \frac{s\,dx}{dt} = s \cdot v$$

La relation (II-15 b) devient :

$$\bar{P}_l = \bar{P}_l^0 \exp\left(- \frac{G}{\sigma_l} \frac{dS_m}{dx} \frac{x}{Q_l} \right)$$

-Pour le tuyau cylindrique perméable :

$$\bar{P}_l = \bar{P}_l^0 \exp\left(- \frac{G}{\sigma_l} \frac{2\pi R'}{Q_l} x \right)$$

A $x = a$, on a : $\bar{P}_l = \bar{P}_l^a$

D'où :

(II-17 a)
$$\boxed{G = \frac{\sigma_l \, Q_l}{2\pi R' a} \ln \frac{\bar{P}_l^0}{\bar{P}_l^a}}$$

-Pour le conduit hémicylindrique précédent :

$$\bar{P}_l = \bar{P}_l^0 \exp\left(- \frac{G}{\sigma_l} \frac{2R'}{Q_l} x \right)$$

De la même manière, on tire :

(II-17 b) $$G = \frac{\sigma_1 Q_1}{2R' a} \ln \frac{\bar{P}_1^0}{\bar{P}_1^a}$$

II.A.2.e β - Calcul de l'épaisseur de la couche-limite de diffusion équivalente :

En reprenant la relation (II-10), on a :

$$\frac{1}{G} = \frac{e_m}{P_m} + \frac{e_1}{D_1 \sigma_1}$$

-Pour le tuyau cylindrique perméable :

(II-18 a) $$e_1 = \frac{2 \pi R' a}{Q_1 \ln \frac{\bar{P}_1^0}{\bar{P}_1^a}} D_1 - \frac{e_m}{P_m} D_1 \sigma_1$$

-Pour le conduit hémicylindrique :

(II-18 b) $$e_1 = \frac{2 R' a}{Q_1 \ln \frac{\bar{P}_1^0}{\bar{P}_1^a}} D_1 - \frac{e_m}{P_m} D_1 \sigma_1$$

L'étude précédente concernant le transport physique des gaz dissous à travers les membranes nous conduit à examiner maintenant le cas où la dissolution et la désorption du gaz font intervenir des réactions chimiques en phase liquide.

II.B – TRANSFERT DES GAZ DISSOUS A TRAVERS LES MEMBRANES ACCOMPAGNE DE REACTIONS CHIMIQUES EN PHASE LIQUIDE

Les gaz dissous réagissent souvent avec le milieu liquide pour donner des combinaisons chimiques réversibles. Ce liquide joue alors le rôle de "carrier" ou transporteur selon la définition habituelle. C'est le cas de l'eau avec certains gaz ou vapeurs : CO_2 , NH_2, NO_2, ... ; c'est le cas aussi de l'hémoglobine en solution avec l'oxygène. Comme la diffusion du transporteur ayant fixé le gaz se fait simultanément avec celle du gaz dissous, le flux global résultant devient alors plus important que celui du gaz seul en l'absence de transporteur. Le transport est par suite appelé *transport facilité*. SCHOLANDER (1960) a trouvé ainsi que le transport de l'oxygène à travers un film d'eau liquide s'est révélé

plus rapide quand on y ajoute de l'hémoglobine [54]. Il a ouvert la voie à de nombreuses études de transport facilité de gaz tel que l'oxygène et l'oxyde de carbone à l'aide des solutions aqueuses contenant des protéines telles que l'hémoglobine ou la myoglobine [55 à 75]. La membrane Millipore était couramment utilisée comme support du film liquide. La mesure des vitesses de transfert d'oxygène était effectuée à l'état stationnaire. Les résultats expérimentaux de HEMMINGSEN [55] et de WITTENBERG [56] ont conduit FATT et LA FORCE [57] ainsi que COLLINS [58], WANG [59], SNELL [67] et WYMAN [69] à élaborer des modèles mathématiques. En 1966, WYMAN [69] pouvait affirmer qu'il n'y avait pas encore de solution numérique et analytique valable. Comme hypothèse simplificatrice, il supposait que l'équilibre chimique est réalisé en tout point du film. Mais LA FORCE [70] a réussi à introduire des vitesses de réaction dans l'étude du système oxygène-oxyde de carbone et hémoglobine. Le transport facilité a trouvé aussi son application dans la séparation des gaz, et WARD [73] a utilisé une membrane aqueuse pour l'extraction sélective du gaz carbonique. HAMMEL [72] a déposé une mince couche de solution d'hémoglobine sur une membrane de silicone, mais il n'a pas pris en considération dans ses calculs la diffusion à travers cette membrane plastique. *En effet, jusqu'à maintenant l'étude du transport facilité s'est limitée à une seule phase : la phase liquide.*

Ainsi ces auteurs ont-ils utilisé des systèmes comprenant une couche liquidienne, qui joue le rôle de transporteur, associée à un support perméable. Mais, dans leur analyse, ils se sont attachés à expliquer le transport facilité des gaz dissous à travers la solution de transporteur considérée comme homogène sans tenir compte de l'effet du support ni des problèmes posés par la polarisation de concentration. Il n'y a pas, à notre connaissance, d'étude sur le transfert, à travers les membranes, des gaz dissous donnant des réactions chimiques avec le milieu liquide. Nous allons d'abord étudier le cas idéal du transfert sans contrainte en phase liquide pour mieux comprendre ensuite les mécanismes de transfert dans le cas réel où la phase liquide offre sa part de résistance au transport gazeux.

II.B. 1 - TRANSFERT IDEAL SANS CONTRAINTE EN PHASE LIQUIDE

Si on considère un gaz A formant avec un transporteur T de la phase liquide un composé réversible AT, on peut écrire l'équation :

(II-19) $$A + T \underset{k_{-1}}{\overset{k_{+1}}{\rightleftarrows}} AT$$

où k_1 et k_{-1} représentent les vitesses de réaction

T et AT sont des composés non volatils

Dans le cas d'une phase liquide homogène, tout gradient de concentration du gaz A entraîne un gradient de concentration de AT du fait de la réversibilité de la réaction. Le composé T joue donc bien le rôle de transporteur. Au transport de A suivant son propre gradient de concentration, il va s'ajouter dans le même sens, un transport complémentaire du composé A par le transporteur T sous la forme combinée AT. L'effet du transporteur est d'autant plus important que le rapport des concentrations $\frac{c_{AT}}{c_A}$ est plus élevé à l'équilibre chimique. Théoriquement cet équilibre n'est jamais atteint si la concentration du gaz A varie du fait de son absorption ou de sa désorption. On peut toutefois supposer l'équilibre réalisé dans le cas où les vitesses de réaction k_{+1} et k_{-1} sont très grandes.

En pratique, il faut distinguer deux types de membranes :

-*la membrane hydrophile* non-sélective puisqu'elle laisse passer à la fois les composés A et AT

-*la membrane hydrophobe* qui laisse passer uniquement le composé gazeux A

II.B.1. α - MEMBRANE HYDROPHILE

II.B.1.a α - Système liquide-membrane-liquide

Lorsqu'une membrane hydrophile est en contact avec une solution aqueuse nous avons vu que le transport du gaz A et du composé AT continue à s'effectuer en phase liquide. Il n'y a ni absorption, ni désorption et par suite l'équilibre chimique n'est pas perturbé.

Si on maintient l'équilibre chimique sur les deux faces de la membrane, tout se passe comme si les composés A et AT diffusaient indépendamment l'un de l'autre suivant leur propre gradient de concentration. La diffusion à l'intérieur de la membrane se fait donc sans réaction chimique. Les profils des deux composés à l'état stationnaire sont des droites (Figure 27) quelles que soient les valeurs de k_{+1} et k_{-1}.

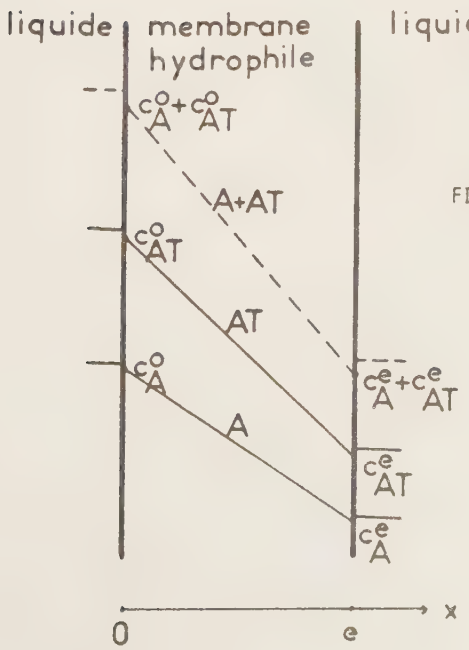


FIG. 27 : PROFILS DE CONCENTRATION DANS UN SYSTÈME LIQUIDE-MEMBRANE HYDROPHILE-LIQUIDE SANS CONTRAINTE DE DIFFUSION EN PHASE LIQUIDE EN RÉGIME STATIONNAIRE

A : FORME LIBRE DU GAZ

AT : FORME COMPOSÉE DU GAZ

A + AT : SOMME DES FORMES LIBRE ET COMPOSÉE DU GAZ

II.B.1.a β - Système liquide-membrane hydrophile-gaz

Pour ce système, seul le gaz A franchit l'interface membrane-gaz. Comme le composé AT n'est pas volatil, il ne peut traverser cette interface. Par suite, il y a transformation chimique de AT en A à l'intérieur de la membrane. (Figures 28 a et 28 b).

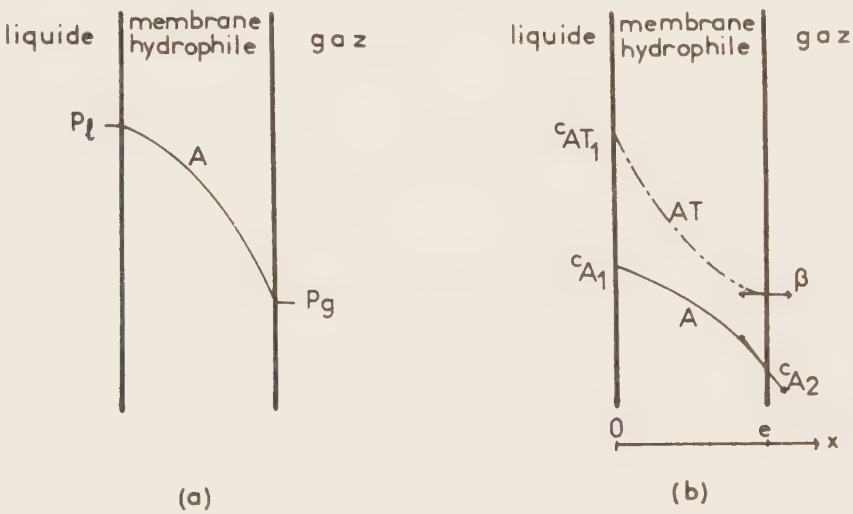


FIG. 28 : PROFILS DE PRESSION PARTIELLE (a) ET DE CONCENTRATION (b) DANS UN SYSTÈME LIQUIDE-MEMBRANE HYDROPHILE-GAZ SANS CONTRAINTE DE DIFFUSION EN PHASE LIQUIDE EN RÉGIME STATIONNAIRE

A : FORME LIBRE DU GAZ

AT : FORME COMPOSÉE DU GAZ

Si l'on utilise les coefficients de diffusion "effectifs" tels qu'ils sont définis par METAYER [82], on peut écrire les équations différentielles de diffusion-réaction régissant les concentrations de A, T et AT :

(II-20 a) $$\frac{\partial c_A}{\partial t} = \overline{D_A} \frac{\partial c_A}{\partial x^2} + k_{-1} c_{AT} - k_{+1} c_A c_T$$

(II-20 b) $$\frac{\partial c_T}{\partial t} = \overline{D_T} \frac{\partial c_T}{\partial x^2} + k_{-1} c_{AT} - k_{+1} c_A c_T$$

(II-20 c) $$\frac{\partial c_{AT}}{\partial t} = \overline{D_{AT}} \frac{\partial c_{AT}}{\partial x^2} - k_{-1} c_{AT} + k_{+1} c_A c_T$$

c_A, c_T, c_{AT} sont les concentrations de A, T et AT

$\overline{D_A}$, $\overline{D_T}$, $\overline{D_{AT}}$ sont les coefficients de diffusion "effectifs" de A, T et AT

x est l'axe normal à la membrane orienté dans le sens de la diffusion

Les profils de concentration en régime d'établissement ne peuvent être connus que par une résolution numérique de ces équations sur ordinateur par KERNEVEZ [97].

Nous allons essayer de résoudre mathématiquement le système à l'état stationnaire.

En ajoutant les deux relations (II-20 a) et (II-20 c) et en considérant le système à l'état stationnaire ($\frac{\partial c_A}{\partial t} = 0$, $\frac{\partial c_{AT}}{\partial t} = 0$) on a :

$$(II\text{-}21) \quad \overline{D_A} \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} + \overline{D_{AT}} \frac{\partial^2 c_{AT}}{\partial x^2} = 0$$

La première intégration donne le flux total de A (libre et lié)

$$(II\text{-}22) \quad J_{(A + AT)} = \underbrace{\overline{D_A} \frac{\partial c_A}{\partial x}}_{J_A} + \underbrace{\overline{D_{AT}} \frac{\partial c_{AT}}{\partial x}}_{J_{AT}}$$

$J_{(A + AT)}$ est constant à l'état stationnaire

Si les vitesses de réaction sont négligeables, le deuxième flux J_{AT} est pratiquement nul et on est ramené à une simple diffusion de A.

La deuxième intégration de l'équation (II-21) donne une expression des concentrations de A et de AT :

$$(II\text{-}23) \quad \overline{D_A} c_A + \overline{D_{AT}} c_{AT} = J_{(A + AT)} x + \overline{D_A} c_{A_1} + \overline{D_{AT}} c_{AT_1}$$

c_{A_1} et c_{AT_1} sont les concentrations de A et de AT à l'abscisse = 0 (interface liquide-membrane) (Figure 28 b)

Si l'on impose à l'interface membrane-gaz ($x = e$) une pression partielle fixe du gaz A c'est-à-dire une concentration donnée c_{A_2}, de ce gaz il va lui correspondre une concentration β en composé AT. La concentration β dépend de la vitesse de réaction et sera déterminée par la suite.

L'équation (II-23) devient :

$$\overline{D_A}\, c_{A_2} + \overline{D_{AT}}\, \beta = J_{(A+AT)}\, e + \overline{D_A}\, c_{A_1} + \overline{D_{AT}}\, c_{AT_1} \qquad \text{(II-24)}$$

D'où :

$$J_{(A+AT)} = \frac{\overline{D_A}\,(c_{A_2} - c_{A_1})}{e} + \frac{\overline{D_{AT}}\,(\beta - c_{AT_1})}{e} \qquad \text{(II-25)}$$

En remplaçant la valeur de $J_{(A+AT)}$ dans l'équation (II-23), on a la relation liant c_A à c_{AT} :

(II-26 a)

$$\overline{D_A}\, c_A + \overline{D_{AT}}\, c_{AT} = \frac{\overline{D_A}\,(c_{A_2} - c_{A_1}) + \overline{D_{AT}}\,(\beta - c_{AT_1})}{e}\, x + \overline{D_A}\, c_{A_1} + \overline{D_{AT}}\, c_{AT_1}$$

D'où :

(II-26 b)

$$c_{AT} = \frac{\overline{D_A}}{\overline{D_{AT}}}\,\frac{(c_{A_2} - c_{A_1})\,x}{e} + \frac{(\beta - c_{AT_1})\,x}{e} + \frac{\overline{D_A}}{\overline{D_{AT}}}\,(c_{A_1} - c_A) + c_{AT_1}$$

L'équation précédente reliant c_A à c_{AT} permet de résoudre les équations différentielles des profils A et de AT.

Profil de A :

Dans les conditions habituelles, la concentration de T est constante (large excès de T, ou milieu tampon pour T acide ou basique). L'équation (II-20) se réduit alors en régime stationnaire à :

$$\text{(II-27 a)} \qquad \overline{D_A} \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} + k_{-1} c_{AT} - k'_{+1} c_A = 0$$

$$\text{avec } k'_{+1} = k_{+1} c_T$$

En remplaçant c_{AT} par sa valeur donnée par (II-26 b), on a :

$$\text{(II-28 a)} \qquad \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} - \alpha_1 c_A = \alpha_2 x + \alpha_3$$

avec :

$$\alpha_1 = \frac{k'_{+1}}{\overline{D_A}} + \frac{k_{-1}}{\overline{D_{AT}}}$$

$$\alpha_2 = -\frac{k_{-1}}{\overline{D_A}} \left(\frac{\overline{D_A} (c_{A_2} - c_{A_1})}{\overline{D_{AT}}\, e} + \frac{(\beta - c_{AT_1})}{e} \right.$$

$$\alpha_3 = -\frac{k_{-1}}{\overline{D_A}} \left(\frac{\overline{D_A}\, c_{A_1}}{\overline{D_{AT}}} + c_{AT_1} \right)$$

L'intégration de l'équation différentielle précédente donne la concentration du gaz A en fonction de x :

$$(II\text{-}29\ a)\quad \boxed{c_A = C_1 \exp(x\sqrt{\alpha_1}) + C_2 \exp(-x\sqrt{\alpha_1}) - \frac{\alpha_2}{\alpha_1} x - \frac{\alpha_3}{\alpha_1}}$$

Les constantes C_1 et C_2 sont déterminées par les conditions aux limites à $x = 0$ et à $x = e$.

Profil de AT :

De la même manière, l'équation différentielle du profil de AT s'écrit à l'état stationnaire :

$$(II\text{-}27\ b)\quad \overline{D_{AT}} \frac{\partial^2 c_{AT}}{\partial x} - k_{-1}\, c_{AT} + k'_{+1}\, c_A = 0$$

$$\text{avec } k'_{+1} = k_{+1}\, c_T$$

En remplaçant c_A par sa valeur donnée par la relation (II-26 b) on a :

$$(II\text{-}28\ b)\quad \frac{\partial^2 c_{AT}}{\partial x^2} - \alpha_1\, c_{AT} = \alpha'_2\, x + \alpha'_3$$

avec :

$$\alpha_1 = \frac{k'_{+1}}{\overline{D_A}} + \frac{k_{-1}}{\overline{D_{AT}}}$$

$$\alpha'_2 = - \frac{k'_{+1}}{\overline{D_{AT}}} \left(\frac{\overline{D_{AT}} \ (\beta - c_{AT_1})}{\overline{D_A} \qquad e} + \frac{c_{A_2} - c_{A_1}}{e} \right)$$

$$\alpha'_3 = - \frac{k'_{+1}}{\overline{D_{AT}}} \left(\frac{\overline{D_{AT}} \ c_{AT_1}}{\overline{D_A}} + c_{A_1} \right)$$

qui donne par intégration le profil de AT

$$\text{(II-29 b)} \quad \boxed{c_{AT} = C'_1 \exp (x \sqrt{\alpha_1}) + C'_2 \exp (-x \sqrt{\alpha_1}) - \frac{\alpha'_2}{\alpha_1} x - \frac{\alpha'_3}{\alpha_1}}$$

Les constantes C'_1 et C'_2 sont données par les conditions aux bornes à $x = 0$ et à $x = e$.

Détermination de la valeur de β :

Comme le composé AT n'est pas volatil, son profil à l'interface membrane hydrophile-gaz ($x = e$), présente une tangente horizontale.

La pente de la tangente est nulle en ce point :

(II-30)

$$\left(\frac{\partial c_{AT}}{\partial x}\right)_{x=e} = C'_1 \sqrt{\alpha_1} \exp(e\sqrt{\alpha_1}) - C'_2 \sqrt{\alpha_1} \exp(-e\sqrt{\alpha_1}) - \frac{\alpha'_2}{\alpha_1} = 0$$

Il suffit de remplacer α'_2 par sa valeur qui comporte le terme β pour en déduire la valeur de β.

Ainsi les constantes de vitesse de réaction et les coefficients de diffusion de A et AT déterminent parfaitement le profil des composés qui interviennent dans la réaction et expliquent le transfert facilité en présence d'un transporteur.

II.B.1. b - MEMBRANES HYDROPHOBES

Si les contraintes de diffusion n'existent pas en phase liquide, on peut dire que la concentration du gaz A dans la membrane hydrophobe est en équilibre avec celle de A (non lié) dans la masse de la solution. La présence du composé AT sert alors de réserve à la disparition de A. Tout se passe comme si A se trouvait réparti sous deux formes dont seule la forme libre (A) est mobilisable et la forme composée (AT) en constitue

un réservoir.

La présence de AT ne peut augmenter le flux gazeux puisque celui-ci ne dépend que du gradient de pression partielle de A dans la membrane. Ce gradient est seulement lié à la pression partielle de A dans la phase liquide. Les profils de pression partielle et de concentration sont tous linéaires (Figures 29 a et b).

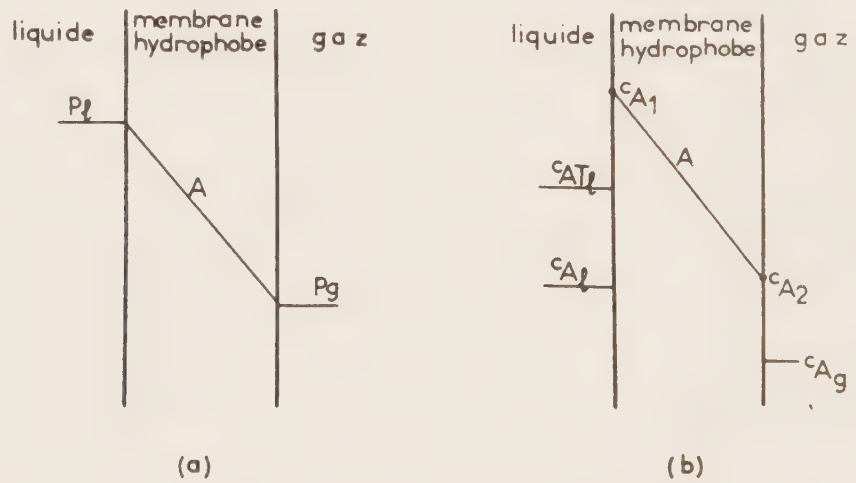


FIG. 29 : PROFILS DE PRESSION PARTIELLE (a) ET DE CONCENTRATION (b) DANS UN SYSTÈME LIQUIDE- MEMBRANE HYDROPHOBE-GAZ SANS CONTRAINTE EN PHASE LIQUIDE EN RÉGIME STATIONNAIRE

A : FORME LIBRE DU GAZ

AT : FORME COMPOSÉE DU GAZ

Pour les membranes hydrophobes, le système liquide-membrane-gaz diffère peu du système liquide-membrane-liquide. Aucune réaction chimique ne modifie le comportement du gaz A à l'interface membrane-gaz.

II.B. 2 - TRANSFERT AVEC CONTRAINTE DE DIFFUSION EN PHASE LIQUIDE

Cette étude intéresse plus particulièrement les membranes hydrophobes car leur perméabilité souvent élevée accentue les couches de polarisation en phase liquide. Nous allons essayer de voir comment et dans quelle mesure la présence d'un transporteur peut faciliter le transport gazeux dans ce cas.

Considérons une membrane hydrophobe présentant une interface avec une phase liquide et une autre avec une phase gazeuse (Figures 30 a et 30 b).

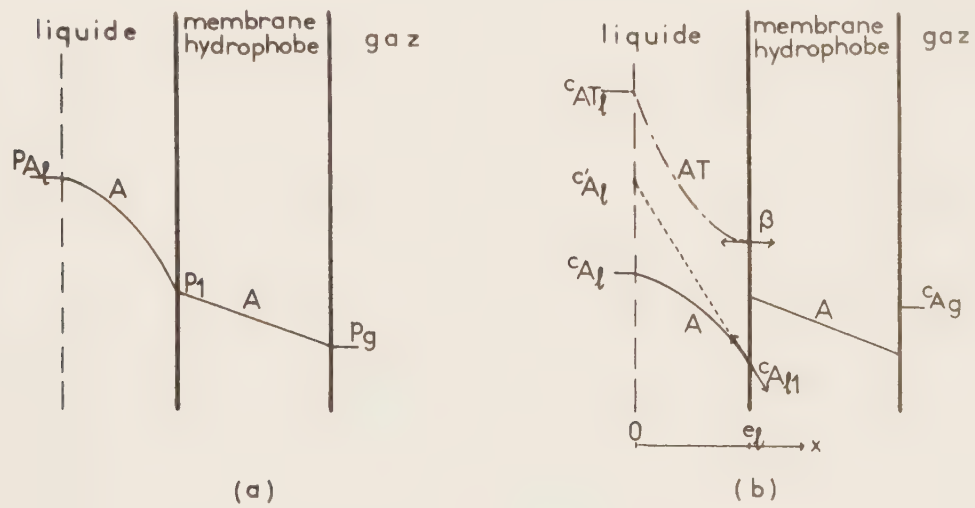


FIG. 30 : PROFILS DE PRESSION PARTIELLE (a) ET DE CONCENTRATION (b) DANS UN SYSTÈME LIQUIDE-MEMBRANE HYDROPHOBE-GAZ AVEC CONTRAINTE DE DIFFUSION EN PHASE LIQUIDE EN RÉGIME STATIONNAIRE

A : FORME LIBRE DU GAZ

AT : FORME COMPOSÉE DU GAZ

La présence d'une résistance au transfert du gaz dissous en phase liquide met en évidence une couche-limite de diffusion. Nous allons utiliser la notion de couche-limite de diffusion équivalente pour expliquer le transport facilité du gaz A.

Comme, par définition, (paragraphe II.A.2 b), cette couche-limite de diffusion équivalente est une couche de liquide immobile qui offrirait la même résistance au transfert que toute la couche-limite réelle, on peut la considérer comme une membrane hydrophile ayant la même perméabilité que la solution liquide.

Nous pouvons donc reprendre le raisonnement précédent concernant le transfert du gaz A à travers une membrane hydrophile, accompagné d'une réaction chimique pour le système liquide-membrane-gaz.

L'interface membrane hydrophile-gaz devient dans ce raisonnement une interface couche-limite-membrane hydrophobe. Seul le gaz peut la traverser et non son transporteur. On changera simplement les notations pour respecter l'homogénéité des symboles :

c_{A_1} en c_{Al}

c_{AT_1} en c_{ATl}

c_{A_2} en c_{Al_1}

L'établissement des profils de concentration à l'intérieur de la couche-limite (Figure 30 b) s'effectue avec le même type de calcul que précédemment en remplaçant toutefois les coefficients de diffusion "effectifs" $\overline{D_A}$ et $\overline{D_{AT}}$ de A et de AT dans la membrane hydrophile par les coefficients de diffusion D_A et D_{AT} des mêmes composés dans la masse de la solution liquide.

Nous avons vu que ces profils sont déterminés par les trois concentrations aux bornes c_{Al}, c_{ATl} et c_{Al_1} (Figure 30 b). La valeur β de la concentration de AT dépend des trois précédentes.

Dans le cas de l'interface membrane hydrophile-gaz précédente, la concentration c_{Al_1} est directement imposée par la pression partielle de la phase gazeuse. Dans le cas présent où la membrane hydrophobe remplace la phase gazeuse, cette concentration dépend en plus de la perméabilité de la membrane hydrophobe.

Détermination de la concentration c_{Al_1} :

Le flux J de gaz A traversant la membrane hydrophobe est donné par la pente de la tangente au profil de concentration de A (Figure 30 b). Tout se passe comme si la concentration de A dans le liquide était c'_{Al} et et que seul A diffusait à travers la couche-limite sans subir de réaction chimique (Figure 30 a).

Le flux J' de gaz A traversant l'interface couche-limite-membrane est donnée par l'équation dérivée de (II-29 a) :

(II-31)

$$J' = - D_A \left(\frac{\partial c_A}{\partial x}\right)_{x=e_1} = - D_A \left[C_1 \sqrt{\alpha_1} \exp (e_1 \sqrt{\alpha_1}) - C_2 \sqrt{\alpha_1} \exp (- e_1 \sqrt{\alpha_1}) - \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \right]$$

avec :

$$\alpha_1 = \frac{k'_{+1}}{D_A} + \frac{k_{-1}}{D_{AT}}$$

$$\alpha_2 = - \frac{k_{-1}}{D_A} \left(\frac{D_A (c_{Al_1} - c_{Al})}{D_{AT} \cdot e_1} + \frac{(\beta - c_{ATl})}{e_1} \right)$$

$$\alpha_3 = - \frac{k_{-1}}{D_A} \left(\frac{D_A \, c_{Al}}{D_{AT}} + c_{ATl} \right)$$

Tous les paramètres à l'exception de β sont mesurables expérimentalement ; β peut être calculé d'après l'équation (II-30).

Ce flux J' est le même que le flux J qui traverse la membrane à l'état stationnaire :

(II-32) $$J = P_m \frac{p_1 - p_2}{e_m}$$

Si l'on tient compte de la relation entre c_{Al_1} et p_1

$$c_{Al_1} = \sigma_1 p_1$$

on constate que :

$$J = P_m \frac{\frac{c_{Al_1}}{\sigma 1} - p_2}{e_m}$$

L'égalité des flux J et J' conduit à :

(II-33)

$$- P_m \frac{\frac{c_{Al_1}}{\sigma 1} - p_2}{e_m D_A} = C_1 \sqrt{\alpha_1} \exp (e_1 \sqrt{\alpha_1}) - C_2 \sqrt{\alpha_1} \exp (- e_1 \sqrt{\alpha_1}) - \frac{\alpha_2}{\alpha_1}$$

Cette relation permet d'obtenir la concentration c_{Al_1} à partir des concentrations de A et de AT dans la masse de la solution liquide et de la pression partielle p_2 du gaz A en phase gazeuse.

Ainsi est-il possible de déterminer mathématiquement les profils de concentration des différents composés intervenant dans une réaction réversible à vitesse limitée dans une couche-limite de diffusion équivalente.

Bien que ces profils ne soient pas une reproduction exacte des profils de concentration réelle, ils permettent d'expliquer certains phénomènes de transport facilité grâce à des paramètres de transfert gazeux accessibles expérimentalement. Pour des coefficients de diffusion des différents constituants déterminés, ce transport ne dépend que des vitesses de réaction k_{+1} et k_{-1}. On peut distinguer en gros trois cas :

Cas 1. k_{+1} et k_{-1} sont très faibles

Cas 2. k_{+1} et k_{-1} sont de valeur moyenne

Cas 3. k_{+1} et k_{-1} sont très grands

Les profils de pression partielle dans les trois cas précédents sont regroupés dans la figure 31 a ; ceux de concentration dans la figure 31 b.

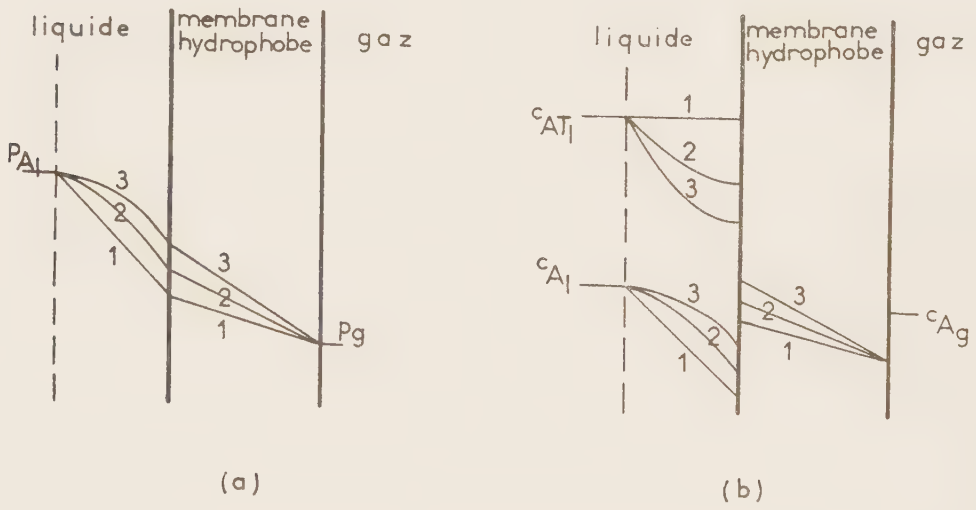


FIG. 31 : VARIATION DES PROFILS DE PRESSION PARTIELLE (a) ET DE CONCENTRATION (b) DANS UN SYSTÈME LIQUIDE-MEMBRANE HYDROPHOBE-GAZ EN FONCTION DES CONSTANTES DE VITESSE DE RÉACTION

1 - k_{+1} et k_{-1} TRÈS FAIBLES

2 - k_{+1} et k_{-1} DE VALEURS MOYENNES

3 - k_{+1} et k_{-1} TRÈS GRANDES

On voit ainsi qu'en augmentant la vitesse de réaction k_{+1} et k_{-1} on accélère le retour à l'équilibre et par suite on augmente l'efficacité du transport facilité.

III - PARTIE EXPÉRIMENTALE

III.A - MÉTHODES DE MESURE

Les méthodes de mesure de la perméabilité des membranes en contact avec les phases liquides sont comparables à celles utilisées pour la détermination des perméabilités des membranes en contact avec les phases gazeuses. Pour se rapprocher des conditions habituelles de fonctionnement des membranes (membranes alvéolaires ou d'oxygénateur de sang) nous nous proposons de travailler en système liquide-membrane hydrophobe-gaz, de préférence en l'absence de gradient de pression totale gazeuse. Le transport du gaz d'une face à l'autre de la membrane s'effectue donc sous l'effet d'un gradient de pression partielle. Dans ce but nous balayons l'interface membrane-gaz avec un gaz de nature et de composition connues. Que ce soit dans un sens ou dans l'autre, chacun des constituants gazeux migre indépendamment des autres suivant son propre gradient de pression partielle. La cellule de mesure est représentée par la figure 32.

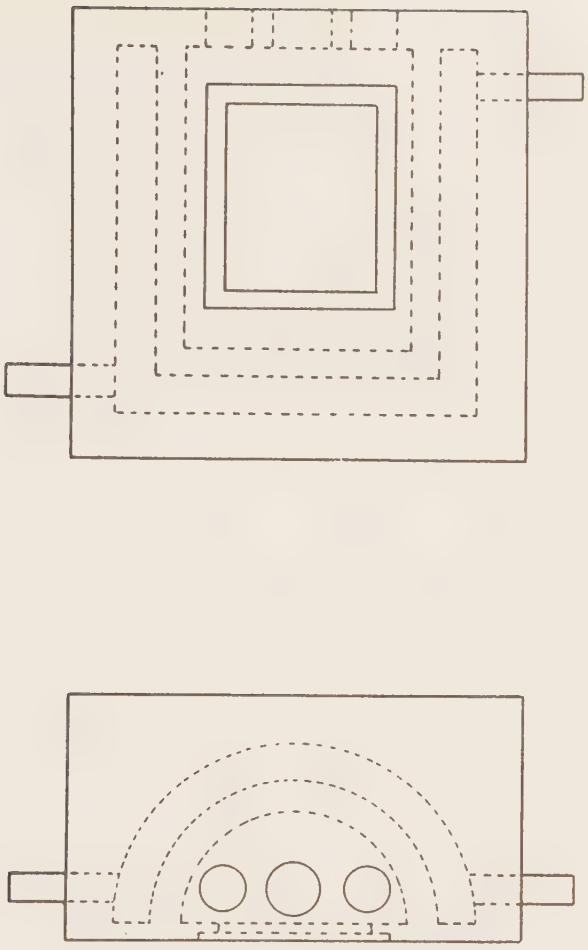


FIG. 32 : CELLULE DE MESURE DU TRANSFERT DES GAZ DISSOUS À TRAVERS LES MEMBRANES

Les gaz dissous utilisés seront l'oxygène et le gaz carbonique en raison de l'intérêt pratique qu'ils présentent dans l'oxygénation du sang.

Le cas idéal de transfert sans contrainte de diffusion en phase liquide ne se présente pas en pratique, sauf pour des membranes très peu perméables dont l'étude ne présente pas d'intérêt.

Nous nous attachons donc à faire des déterminations expérimentales sur des systèmes présentant une contrainte de diffusion en phase liquide. Trois méthodes de mesure seront adoptées pour déterminer les épaisseurs des couches-limites en régime stationnaire, en régime d'évolution puis en régime d'écoulement.

III.A. 1 - TRANSFERT GAZEUX EN REGIME STATIONNAIRE

Pour l'étude du transfert gazeux en régime stationnaire, nous avons repris le principe de fonctionnement d'une membrane oxygénatrice de sang et la méthode de mesure du transfert gazeux par LAUTIER et coll.[76], (Figure 33).

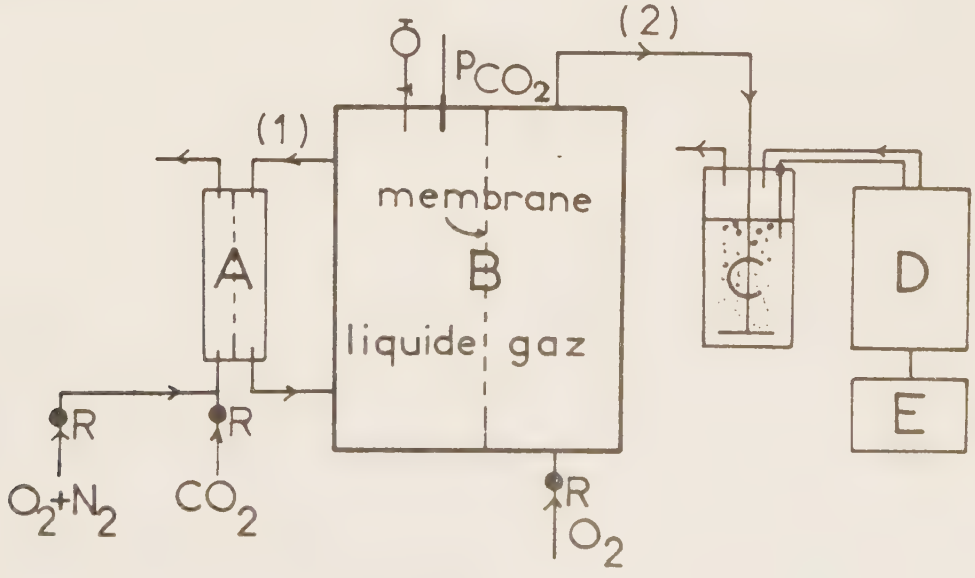


FIG. 33 : DÉTERMINATION DU TRANSFERT DE CO_2 DISSOUS À TRAVERS UNE MEMBRANE EN RÉGIME STATIONNAIRE

A : CELLULE D'ALIMENTATION DU LIQUIDE EN CO_2
B : CELLULE DE TRANSFERT DE CO_2 À TRAVERS LA MEMBRANE
C : ABSORBEUR DE CO_2
D : pH-STAT
E : ENREGISTREUR
R : ROTAMÈTRE

Le dispositif de mesure est constitué par :

- une alimentation A qui fournit du CO_2 dans le liquide
- une cellule de diffusion proprement dite B qui extrait le CO_2 de la phase liquide à travers une membrane par balayage
- un absorbeur C de gaz carbonique balayé maintenu à pH constant (pH = 10)
- un pH-stat D fixant ce pH par une addition de baryte N/10
- un enregistreur E donnant les quantités de baryte ajoutées en fonction du temps

L'alimentation est assurée par une cellule de diffusion du type gaz-membrane-liquide. On balaie l'interface gaz-membrane par un mélange O_2 , N_2 , CO_2 à taux de CO_2 réglable pour ajuster la concentration de ce gaz dans la solution liquide à la valeur désirée.

La cellule de diffusion proprement dite B est du type liquide-membrane-gaz. La phase liquide est constituée par des solutions tampons à différents pH permettant de suivre le transfert soit physique (pH acide) soit accompagné de réactions chimiques (pH neutre). La solution liquide est soumise à une agitation magnétique. Le CO_2 extrait de cette solution par un balayage avec O_2 , est piégé et dosé par pH-stat.

Le régime stationnaire est atteint lorsque la quantité de CO_2 absorbé ne varie plus au cours du temps. La courbe enregistrée devient alors une droite permettant une détermination précise du transfert de CO_2.

III.A. 2 - Transfert gazeux en régime d'évolution (Figure 34)

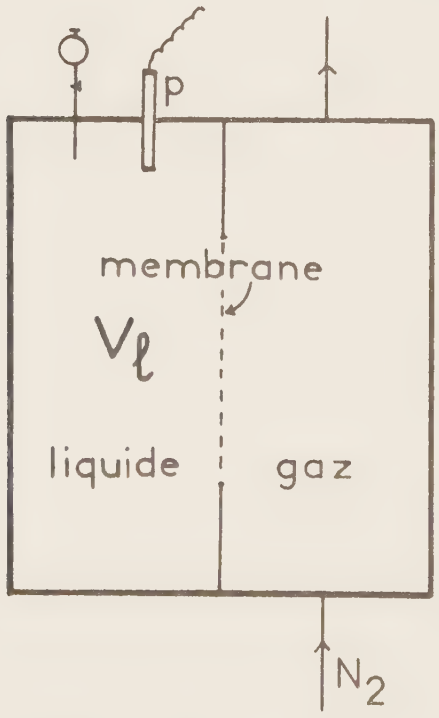


FIG. 34 : Détermination du transfert de gaz dissous à travers la membrane en régime d'évolution

V_l = Volume du liquide

p = Electrode de pression partielle de gaz dissous

Le dispositif de mesure se réduit ici à une cellule de diffusion du type liquide-membrane-gaz avec une électrode de mesure de la pression partielle du gaz dissous étudié. L'interface membrane-gaz est balayée par l'azote. La cellule de diffusion est thermostatée. On enregistre la variation du logarithme de la pression partielle du gaz

dissous en fonction du temps. Dans le cas du CO_2 , il suffit d'enregistrer directement la tension de sortie de l'électrode car elle est déjà proportionnelle au logarithme de la pression partielle en CO_2 .

Comme la cinétique de désorption est du premier ordre, la courbe enregistrée est une droite dont la pente k permet de déterminer la perméabilité globale à l'aide de la relation (II-12).

III.A. 3 - TRANSFERT GAZEUX AVEC ÉCOULEMENT (FIGURE 35 A ET 35 B)

La cellule de mesure (dialyseur Technicon) est constituée de deux plateaux comportant des canaux permettant l'écoulement de liquide ou de gaz (Figure 35 a). Ces canaux représentent l'équivalent d'un demi-conduit de 225 cm de long X 0,155 cm de diamètre. La vue en coupe (Figure 35 b) des plateaux permet de voir la forme hémi-cylindrique du canal. La membrane à étudier est placée entre les deux plateaux et sépare ainsi la phase liquide de la phase gazeuse. La cellule toute entière est plongée dans un bain thermostaté.

On branche une électrode de mesure de la pression partielle du gaz dissous à la sortie du circuit de liquide.

En l'absence de transfert gazeux à travers la membrane, cette pression partielle est la même qu'à l'entrée du circuit : p_1^o. Pour un débit Q_1 de liquide donné, la détermination du transfert s'effectue donc par enregistrement de cette pression partielle avant (p_1^o) et après (p_1^a) passage du gaz dans le circuit gazeux. La formule (II-17 b) permet d'obtenir la perméabilité globale du système.

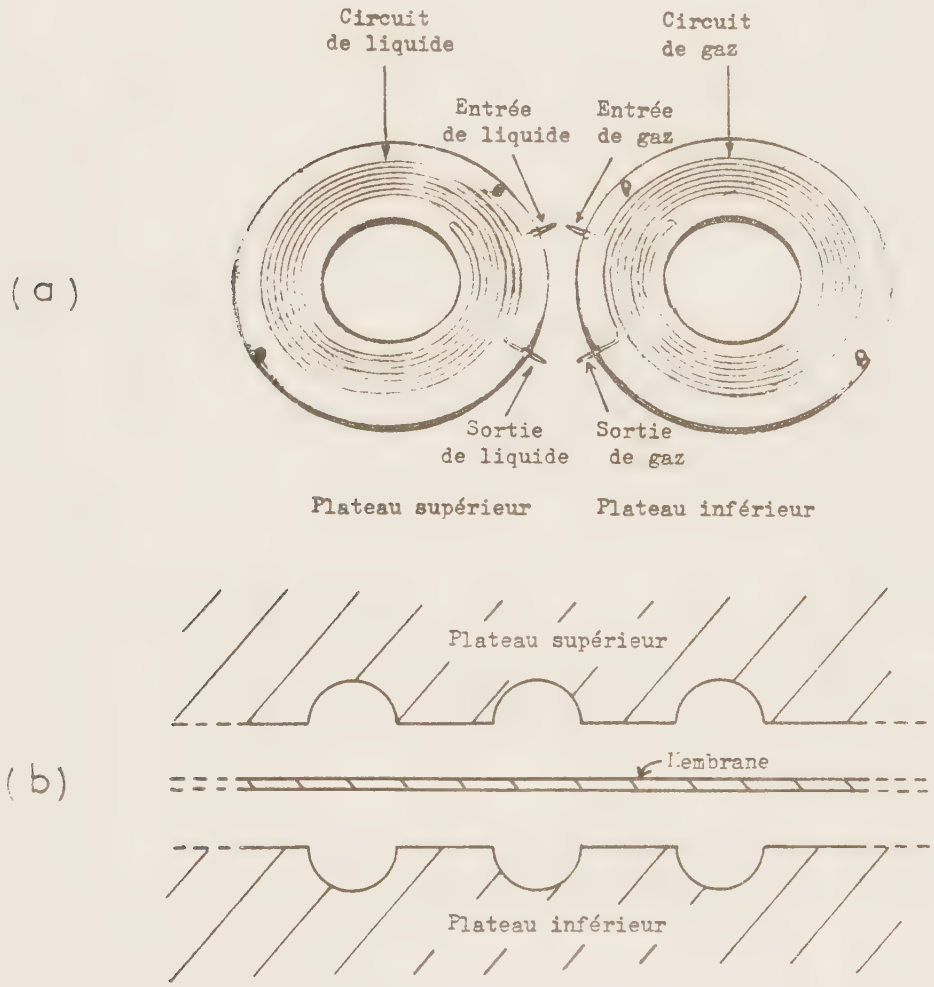


FIG. 35 : CELLULE DE MESURE DU TRANSFERT DES GAZ DISSOUS DANS UN LIQUIDE À TRAVERS UNE MEMBRANE AVEC ÉCOULEMENT DU LIQUIDE

(a) PLATEAUX DU DIALYSEUR "TECHNICON" AVEC LES CANAUX SERVANT À L'ÉCOULEMENT DE LIQUIDE (PLATEAU SUPÉRIEUR) OU DE GAZ (PLATEAU INFÉRIEUR)

(b) VUE EN COUPE DE CES PLATEAUX

III.B - ESSAIS DES MEMBRANES

III.B.1 - DÉTERMINATION DE LA PERMÉABILITÉ PROPRE AUX MEMBRANES

La détermination expérimentale des couches-limites de diffusion équivalente nécessite la connaissance préalable de la perméabilité réelle des membranes. Cette perméabilité n'est accessible que par des mesures de flux en phase gazeuse où les couches-limites de diffusion deviennent négligeables. En pratique, il suffit de connaître la perméabilité globale de la membrane c'est-à-dire le rapport $\frac{P_m}{e_m}$ car celui-ci intervient dans les équations de détermination des couches-limites de diffusion équivalentes. Les mesures sont effectuées sur une membrane de diméthyl silicone mince de General Electric (single-backed) d'épaisseur 3.10^{-3} cm environ. Les flux en fonction de la pression sont représentés sur la figure 36.

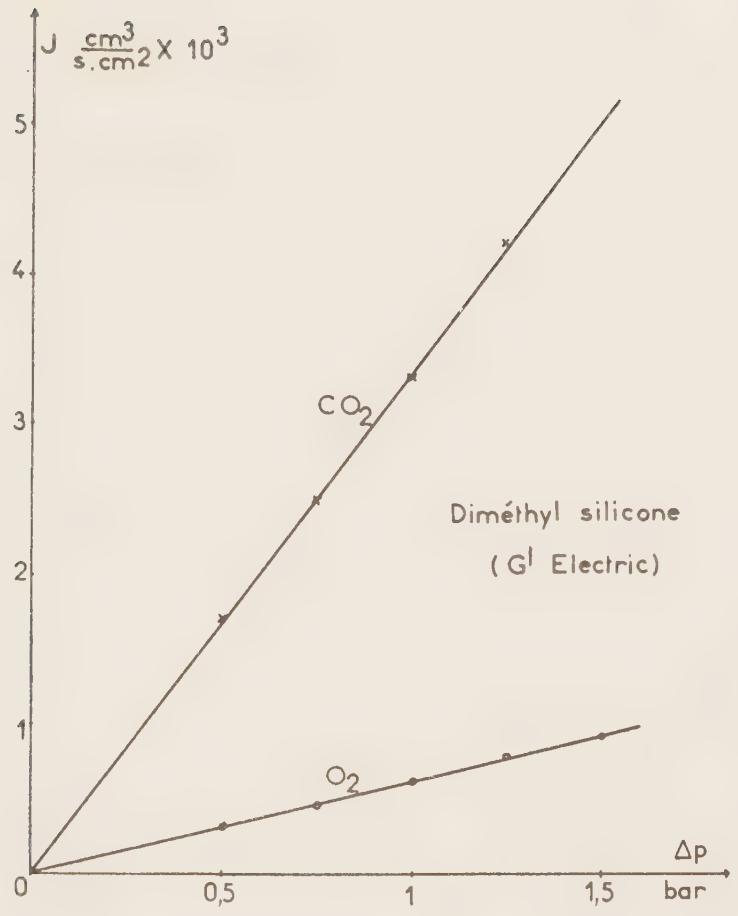


FIG 36 : PERMÉATION GAZEUSE À TRAVERS UNE MEMBRANE DE DIMÉTHYL-SILICONE (GENERAL ELECTRIC)

Ils donnent les coefficients de perméabilité globale suivants :

$$\left(\frac{P_m}{e_m}\right)_{CO_2} = 4,4.10^{-5}\ \frac{cm^3}{s.cm^2.cm\ Hg}$$

$$\left(\frac{P_m}{e_m}\right)_{O_2} = 0,81.10^{-5}\ \frac{cm^3}{s.cm^2.cm\ Hg}$$

III.B. 2 - RÉALISATION DE MEMBRANES À INCORPORATION D'ENZYME

La dissolution du gaz carbonique dans une solution aqueuse est accompagnée d'une réaction réversible dont les vitesses ont été déterminées expérimentalement par MAGID et TURBECK [77]. Comme nous l'avons montré dans le paragraphe II-B, ce fait détermine un transport facilité. Pour augmenter l'efficacité de ce transport, il suffit d'augmenter les vitesses de retour à l'équilibre. Nous nous proposons d'utiliser dans ce but une enzyme : l'anhydrase carbonique qui agit comme catalyseur de la réaction en augmentant de plusieurs milliers de fois les vitesses de réaction [80-81]. La réticulation de cette enzyme sur la membrane de silicone s'effectue sous forme de couche paucimoléculaire pour ne pas créer de résistance supplémentaire à la diffusion [78]. On dépose, par centimètre carré de membrane, 50 µl d'une solution extemporanée contenant 100 unités d'anhydrase carbonique (Sigma) et 0,8 % de glutaraldéhyde dans du tampon phosphate 0,02 M, pH 6,8. Après réticulation à 4°C, on effectue le rinçage de la membrane à l'eau distillée. On teste l'activité enzymatique de la membrane par la méthode de WAYGOOD [79] en comparant les temps que mettent les solutions enzymatique et témoin pour passer de pH 7,95 à 6,3 après addition d'une solution saturée de CO_2 à 1°C .

IV- RÉSULTATS ET DISCUSSION

IV-A- TRANSFERT GAZEUX SANS RÉACTION CHIMIQUE

IV.A. 1 - ETUDE EN RÉGIME STATIONNAIRE

Le gaz carbonique est choisi pour cette étude car son évacuation a une importance capitale dans les oxygénateurs à membranes. En effet, le gradient de pression partielle est défavorable pour le transfert de CO_2 en raison du faible taux de pression partielle de CO_2 dans la phase sanguine. L'utilisation de l'oxygène pur à la pression atmosphérique dans un oxygénateur procure un gradient de P_{O_2} de 70 cm de mercure contre seulement 4 à 5 cm de gradient de P_{CO_2} . Ainsi malgré une meilleure sélectivité des membranes plastiques courantes en faveur du gaz carbonique, celui-ci détermine encore les surfaces de membranes oxygénatrices.

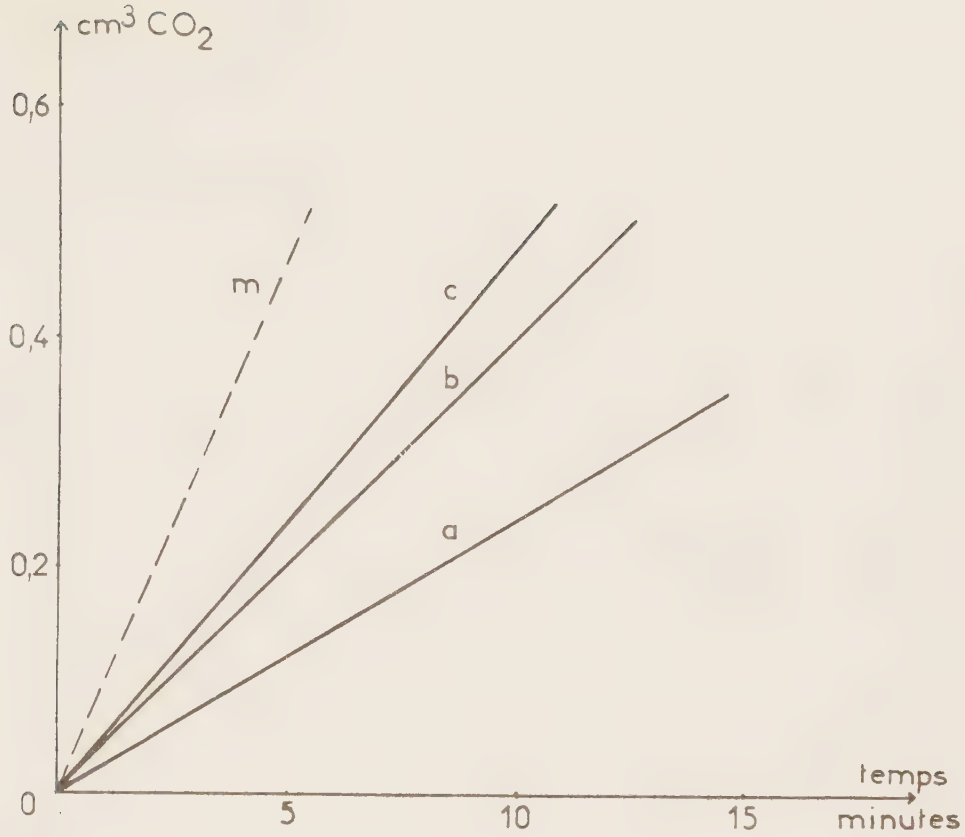


FIG 37 : VARIATION DU TRANSFERT PHYSIQUE DU CO_2 DISSOUS À TRAVERS UNE MEMBRANE DE DIMÉTHYL-SILICONE (GENERAL ELECTRIC) EN FONCTION DU DEGRÉ D'AGITATION DU LIQUIDE, À L'ÉTAT STATIONNAIRE

a = FAIBLE AGITATION
b = AGITATION MOYENNE
c = AGITATION FORTE
m = DROITE THÉORIQUE POUR UN TRANSFERT SANS RÉSISTANCE EN PHASE LIQUIDE

La figure 37 montre le transfert de CO_2 en fonction du temps à travers une membrane de silicone mince ($e \simeq 3.10^{-3}$ cm) sans réaction chimique. Pour éviter l'interférence de toute réaction chimique, on maintient le pH < 4 par addition d'une solution diluée d'acide sulfurique.

Les droites successives représentent les volumes de CO_2 absorbés en fonction du temps suivant le degré d'agitation de la phase liquide (a, b, c). La surface de la membrane est de 8 cm^2 . La différence de pression est de 4,5 cm de mercure comme dans un oxygénateur. La pente de chaque droite permet de calculer la perméabilité globale $G = \frac{J}{P_l - P_g}$ de l'ensemble du système et d'en déduire l'épaisseur e_l de la couche-limite de diffusion équivalente d'après l'équation (II-9 a).

A 25 °C , la perméabilité <u>de la membrane déterminée en phase gazeuse</u> est :

$$\frac{D_m \sigma_m}{e_m} = \frac{P_m}{e_m} = 4,4.10^{-5} \frac{cm^3}{s.cm^2.cm\ Hg}$$

La perméabilité <u>de la phase liquide</u> à la même température est :

$$P_l = D_l \sigma_l = 1,92.10^{-5} \times 0,0097$$

$$= 1,86.10^{-7} \frac{cm^3.cm}{s.cm^2.cm\ Hg}$$

Ces valeurs permettent de déterminer :

- le débit Q de CO_2 traversant la membrane
- la perméabilité globale G du système
- l'épaisseur e_1 de la couche-limite de diffusion équivalente calculée à partir de la relation (II-9 a)
- et le rapport $\frac{e_1}{P_1} \Big/ \frac{e_m}{P_m}$ des résistances des phases liquide et membranaire.

Les facteurs sont consignés dans le tableau III.

	$Q \frac{CM^3}{MIN}$	$G \frac{CM^3}{S.CM^2.CM\ Hg} \times 10^5$	e_1 CM $\times 10^2$	$\frac{e_1}{P_1} \Big/ \frac{e_m}{P_m}$
a FAIBLE AGITATION	0,022	1,02	1,40	3,32
b MOYENNE AGITATION	0,040	1,85	0,58	1,38
FORTE AGITATION	0,048	2,22	0,41	0,98
m SANS COUCHE-LIMITE	0,095	4,4	0	0

TABLEAU III : DÉTERMINATION DES DIFFÉRENTS PARAMÈTRES DE TRANSFERT GAZEUX EN FONCTION DU DEGRÉ D'AGITATION (a, b, c) DE LA PHASE LIQUIDE À PARTIR DES QUANTITÉS Q DE CO_2 ABSORBÉ. COMPARAISON AVEC CEUX DONNÉS PAR LE CAS IDÉAL (m) EN L'ABSENCE DE RÉSISTANCE EN PHASE LIQUIDE.

Ces résultats montrent la forme de la relation qui lie la vitesse de transfert de CO_2 à l'agitation de la solution.

En utilisant la cellule de perméation des gaz dissous indiquée par la figure 32 et une agitation magnétique, on obtient des valeurs de couche-limite de diffusion équivalente variant du $^1/_{20}$ de millimètre au $^1/_{10}$ de millimètre environ. Dans le cas du gaz carbonique, la résistance $(\frac{e_l}{P_l})$ opposée par la phase liquide est de l'ordre de grandeur de celle opposée par la membrane $(\frac{e_m}{P_m})$ pour une forte agitation. Pour les faibles agitations, elle peut être trois fois plus élevée que celle de la membrane. Dans le cas où il n'y aurait plus de couche-limite, la perméabilité du système se réduit à celle de la membrane et on pourrait tracer la droite idéale (m) donnant les débits de CO_2 en fonction du temps correspondant au transfert sans contrainte de diffusion en phase liquide.

IV.A. 2 - Etude en régime d'évolution

Si on effectue une extraction de gaz carbonique sans alimentation de la phase liquide en CO_2 , sa pression partielle dans le liquide décroît au cours du temps.

En travaillant avec les mêmes degrés d'agitation que précédemment, nous pouvons suivre directement dans la solution la décroissance de p_{CO_2} au cours du temps. Les courbes tracées dans un repère semi-logarithmique deviennent des droites (Figure 38).

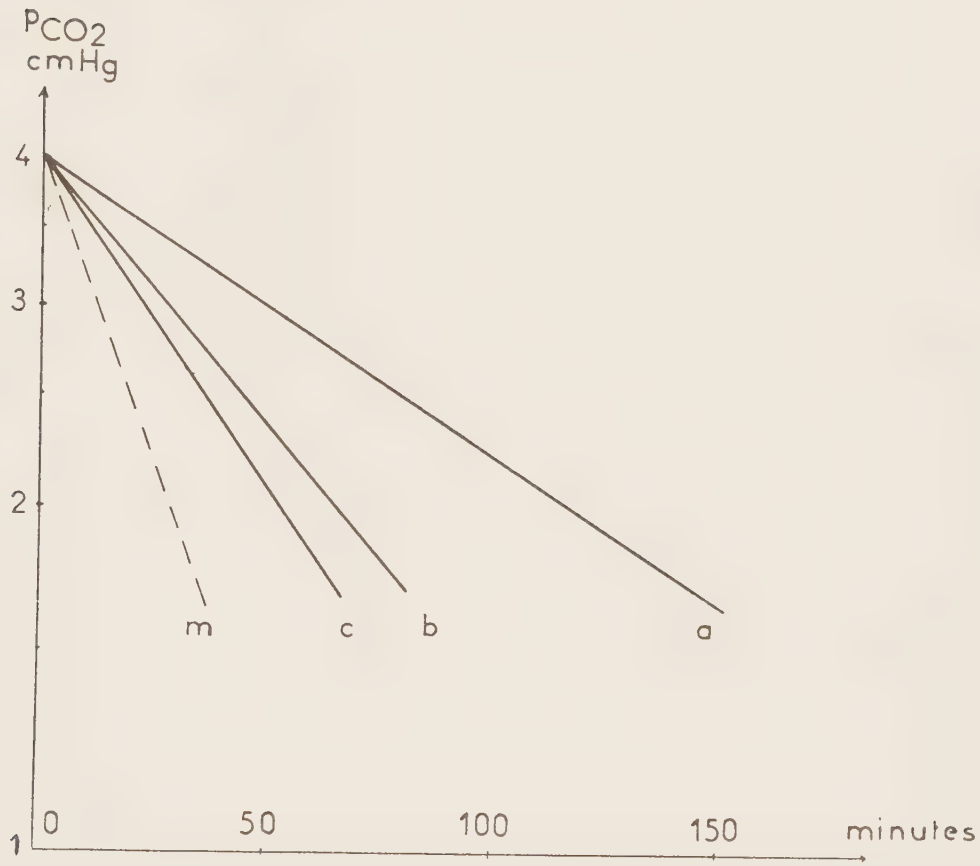


FIG. 38 : EVOLUTION DE LA PRESSION PARTIELLE DE CO_2 DISSOUS DANS LE LIQUIDE AU COURS D'UNE EXTRACTION DE CE GAZ À TRAVERS UNE MEMBRANE DE DIMÉTHYL-SILICONE (GENERAL ELECTRIC)

a = FAIBLE AGITATION

b = AGITATION MOYENNE

c = FORTE AGITATION

m = DROITE THÉORIQUE CORRESPONDANT À UNE EXTRACTION DE CO_2 SANS RÉSISTANCE EN PHASE LIQUIDE

Les pentes k de ces courbes permettent de déterminer la perméabilité globale du système (équation II-12) et par suite l'épaisseur des couches-limites de diffusion équivalente (équation II-13) Le volume V_1 de liquide utilisé est de 90 cm^3 . Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau IV.

	$k\ sec^{-1} \times 10^4$	$G\ \frac{cm^3}{s.cm^2.cm\ Hg} \times 10^5$	$e_1\ cm \times 10^2$	$\frac{e_1}{\frac{D_m}{k_l}}$
a FAIBLE AGITATION	0,98	1,07	1,32	3,13
b MOYENNE AGITATION	1,75	1,90	0,56	1,33
c FORTE AGITATION	2,16	2,35	0,37	0,87
m SANS COUCHE-LIMITE	4,05	$\frac{p}{\frac{p}{m}} = 4,4$	0	0

TABLEAU IV : DÉTERMINATON DES DIFFÉRENTS PARAMÈTRES DE TRANSFERT GAZEUX EN FONCTION DU DEGRÉ D'AGITATION (a, b, c) DE LA PHASE LIQUIDE À PARTIR DE LA CONSTANTE DE VITESSE k DE DÉSORPTION. COMPARAISON AVEC CEUX DONNÉS PAR LE CAS IDÉAL (m) EN L'ABSENCE DE RÉSISTANCE EN PHASE LIQUIDE.

Les tableaux III et IV précédents montrent que les deux différentes méthodes de mesure utilisées respectivement en régime stationnaire et en régime d'évolution, donnent les mêmes valeurs de e_1 aux erreurs expérimentales près. La première méthode (mesure de CO_2 extrait puis absorbé) est plus adaptée pour les transferts gazeux avec des volumes de liquide importants alors que la deuxième (mesure directe de p_{CO_2} en phase liquide) ne demande que des volumes de liquide très faibles.

La linéarité des droites obtenues (Figure 38) montrent bien que la perméabilité globale du système (membrane + couche-limite) ne varie pas au cours du temps. L'épaisseur de la couche-limite reste donc constante quel que soit le gradient de pression de gaz. Ce résultat confirme ainsi l'hypothèse émise dans notre étude théorique (paragraphe II.A.2 d).

IV.A. 3 - TRANSFERT GAZEUX AVEC ÉCOULEMENT

Nous donnons ici les résultats concernant le transfert de l'oxygène à travers la membrane de silicone

car ils permettent une comparaison ultérieure avec un autre type de membrane enzymatique productrice d'oxygène (voir chapitre III, paragraphe II.C.1).

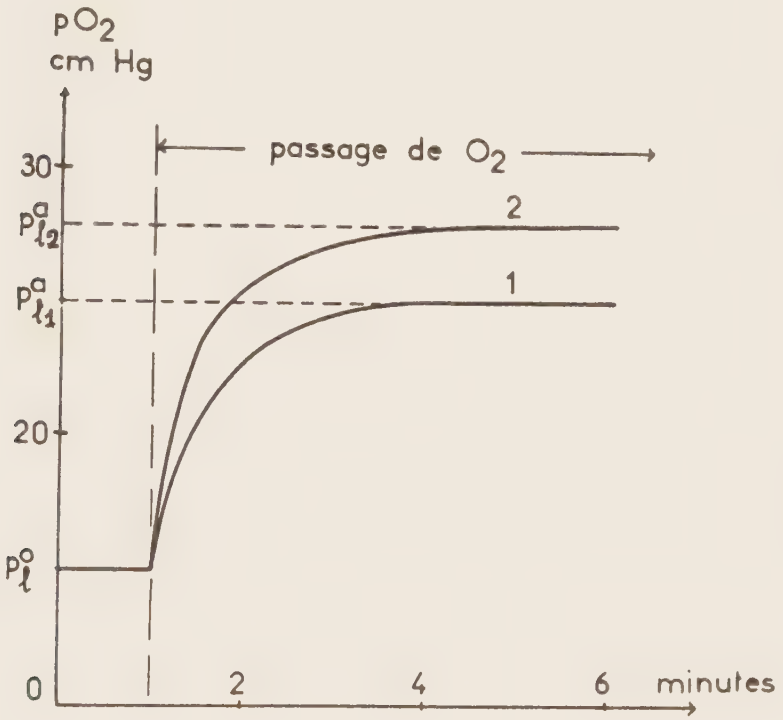


FIG. 39 : Evolution de la pression partielle de l'oxygène dissous dans le liquide à la sortie d'un conduit perméable avant et après balayage de l'interface membrane-gaz par l'oxygène gazeux

1 = Débit du liquide 1,66 cm^3/s

2 = Débit du liquide 0,72 cm^3/s

La figure 39 représente les courbes enregistrées de la pression partielle de l'oxygène dissous avant et après

balayage de l'interface membrane-gaz par l'oxygène gazeux à deux débits différents de liquide : 1,66 cm^3/s et 0,72 cm^3/s, ce qui correspond à des vitesses linéaires de 177 cm/s et 76,5 cm/s.

Si on utilise comme rayon équivalent R'_e, le rayon du cercle ayant la même surface que la section du conduit hémicylindrique ($R'_e = \frac{R'}{\sqrt{2}}$), le nombre de REYNOLDS peut s'écrire :

$$R_e = \frac{2\ R'_e\ v}{\mu/\rho'}$$

Comme la viscosité cinématique $\frac{\mu}{\rho'}$ de l'eau à 25°C est voisine de $0,9.10^{-2} cm^2/s$, on en déduit :

$$R_e = 2160 \text{ pour } v = 177 \text{ cm/s}$$

$$R_e = 930 \text{ pour } v = 76,5 \text{ cm/s}$$

On peut appliquer les relations II-17 b et II-18 b en remplaçant p_1^0 et p_1^a par $p_g - p_1^0$ et $p_g - p_1^a$, et en utilisant les valeurs numériques suivantes :

- coefficient de diffusion de O_2 dans l'eau à 25°C :

$$D_1 = 2,25.10^{-5} cm^2.s^{-1}$$

- coefficient de solubilité de O_2 dans l'eau à 25°C :

$$\sigma_1 = 0,00037 \frac{cm^3}{cm^3.cm\ Hg}$$

- rayon du conduit hémicylindrique :

$$R' = 0{,}077 \text{ cm}$$

- longueur du conduit :

$$a = 225 \text{ cm}$$

- pression de l'oxygène en phase gazeuse :

$$p_g = 76 \text{ cm Hg}$$

On obtient ainsi les valeurs de perméabilité globale G du système et les épaisseurs e_1 des couches-limites de diffusion correspondant à ces débits de liquide à partir des pression partielles p_1^0 et p_1^a du gaz avant et après balayage de l'oxygène (Tableau V).

	[illegible] APPROXIMATIF	[illegible] cm Hg	p_1^a cm Hg	G $\frac{cm^3}{s.cm^2.cm\ Hg} \times 10^6$	e_1 cm $\times 10^3$	$\frac{e_1}{D_1} / \frac{e_m}{D_m}$
$Q_{L_1} = 1{,}66\ cm^3/s$	2160	15	25	3,18	1,5	1,47
$Q_{L_2} = 0{,}72\ cm^3/s$	930	15	28	1,83	3,57	3,45

TABLEAU V : Détermination des différents paramètres de transfert de O_2 à deux débits différents de liquide (Q_{L_1} et Q_{L_2}) à partir des pressions partielles (p_1^o et p_1^a) de O_2 dans le liquide récepteur après passage de l'oxygène gazeux dans le compartiment donneur.

Les résultats montrent que si on augmente la vitesse d'écoulement du liquide, la concentration du gaz à la sortie décroît bien que la perméabilité globale du système augmente par réduction de l'épaisseur de la couche-limite.

On pourrait penser qu'avec de telles épaisseurs, la résistance opposée par la phase liquide $(\frac{e_l}{P_l})$ est faible par rapport à celle opposée par la membrane $(\frac{e_m}{P_m})$, mais ce n'est pas le cas puisque les résultats donnés par le tableau V montrent que c'est la couche-limite qui offre la résistance la plus élevée.

EXPLICATION :

Si on sonsidère le coefficient de perméabilité défini par la relation (II-1), il est égal au produit du coefficient de diffusion par la constante de solubilité.

A 25°C, les constantes de solubilité et les coefficients de diffusion de O_2 sont :

- dans l'eau :

$$\sigma_l = 0,00037 \ \frac{cm^3}{cm^3 . cm\ Hg}$$

$$D_l = 2,2.10^{-5}\ cm^2 .\ s^{-1}$$

- dans la membrane de silicone :

$$\sigma_m = 0{,}0041 \ \frac{cm^3}{cm^3.cm\ Hg}$$

$$D_m = 1{,}5.10^{-5} cm^2.s^{-1}$$

On en déduit les coefficients de perméabilité :

$$(P_l)_{O_2} = D_l\ \sigma_l = 8{,}1.10^{-9} \ \frac{cm^3.cm}{s.cm^2.\ cm\ Hg}$$

$$(P_m)_{O_2} = D_m\ \sigma_m = 61{,}5.10^{-9} \frac{cm^3.cm}{s.cm^2.\ cm\ Hg}$$

Cette dernière valeur peut aussi être obtenue par perméation gazeuse (Figure 10).

Ainsi la couche liquidienne est presque huit fois moins perméable que la membrane vis-à-vis de l'oxygène. Comme le transfert gazeux à travers des couches successives est gouverné par la couche la moins perméable, c'est la couche liquidienne qui impose sa vitesse de transfert.

Ainsi nous avons adopté, en vue des utilisations pratiques, trois voies différentes pour déterminer les perméabilités globales des systèmes liquide-membrane-gaz.

De ces perméabilités globales, on tire les épaisseurs des couches-limites à l'aide d'une seule relation traduisant l'effet des résistances en série :

$$\frac{1}{G} = \frac{e_l}{P_l} + \frac{e_m}{P_m} = \frac{\Delta p}{J}$$

où Δp est la différence $|p_l - p_g|$

Nous allons donc essayer d'interprêter graphiquement la relation précédente.

IV.A. 4 - INTERPRÊTATION GRAPHIQUE

IV.A.4 a - Représentation $e_l = f(e_m)$

Si on exprime graphiquement l'épaisseur e_l de la couche-limite en fonction de celle e_m de la membrane, on obtient une droite de pente négative (Figure 40).

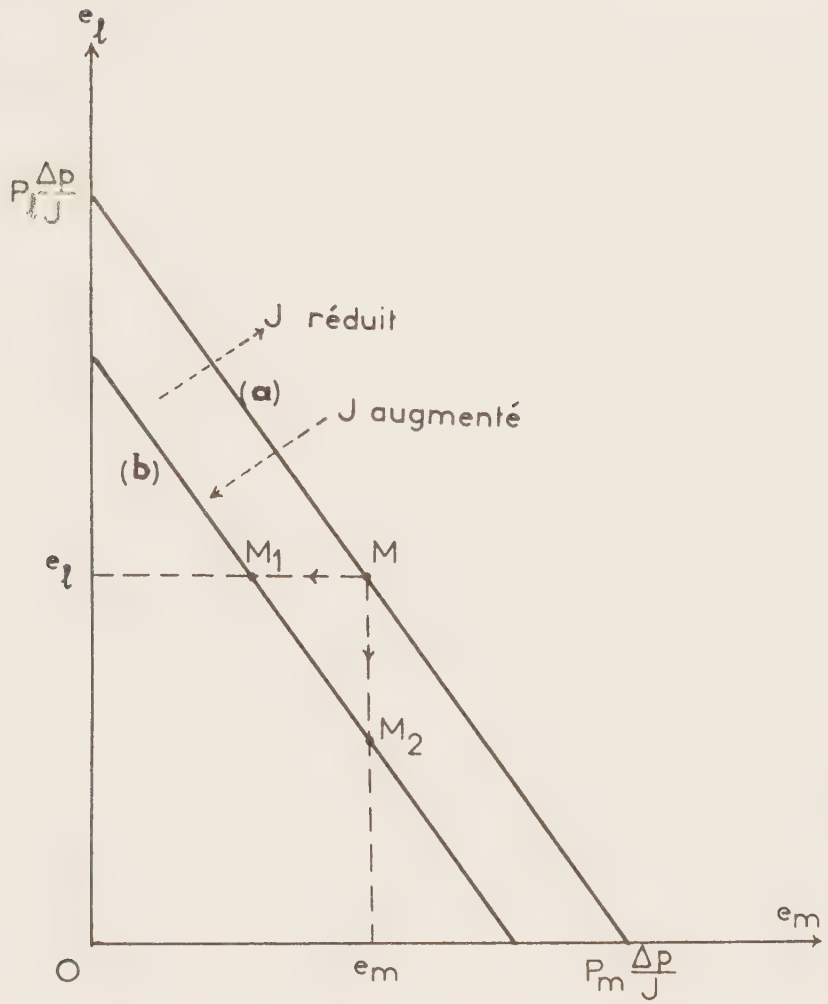


FIG. 40 : REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DE L'ÉPAISSEUR DE LA COUCHE-LIMITE DE DIFFUSION ÉQUIVALENTE EN FONCTION DE L'ÉPAISSEUR DE LA MEMBRANE POUR UN FLUX ET UNE DIFFÉRENCE DE PRESSION DE GAZ DONNÉS.

LA DROITE (b) REPRÉSENTE UN SYSTÈME PLUS PERMÉABLE QUE LA DROITE (a)

Cette représentation graphique a les particularités suivantes :

1°) Les abscisses et les ordonnées des points d'intersection de la droite avec les axes de coordonnées ont des symboles symétriques.

2°) La pente de la droite est égale au rapport des perméabilités des phases liquide et membranaire:

$$\text{pente} = -\frac{P_l}{P_m}$$

Elle est donc caractéristique du système. Elle ne dépend ni du flux ni de la différence de pression imposée.

Comme sa pente est constante, cette droite n'est plus déterminée que par le rapport $\frac{\Delta p}{J}$ qui est aussi égal à l'inverse de la perméabilité globale du système.

Ainsi le système est d'autant plus perméable que la droite se rapproche de l'origine. La position de la droite fixe donc la valeur du flux gazeux pour une différence de pression partielle gazeuse donnée.

Sur la figure 40, des deux droites (a) et (b), c'est la droite (b) la plus proche de l'origine des coordonnées qui exprime le flux gazeux le plus élevé.

Si on désigne par M le point figuratif du système (a) produisant un flux $J_{(a)}$, on peut passer au système (b) produisant un flux $J_{(b)} > J_{(a)}$ en suivant deux voies :

1°) En passant de M en M1 par diminution de l'épaisseur e_m de la membrane.

2°) En passant de M en M2 par réduction de l'épaisseur de la couche-limite (agitation plus forte).

IV.A.4 b - Représentation $\frac{1}{G} = f(e_m)$

Si l'on exprime l'inverse de la perméabilité globale $\frac{1}{G}$ en fonction de e_m, on obtient une droite de pente positive (Figure 41).

Cette représentation graphique possède les avantages suivants :

1°) La pente donne l'inverse de la perméabilité de la membrane.

2°) L'ordonnée à l'origine exprime la résistance opposée par la phase liquide.

Cette représentation permet ainsi de déterminer la perméabilité de la membrane sans passer par des essais de transfert en système gaz-membrane-gaz. Elle donne par la même occasion la résistance en phase liquide.

VERIFICATION EXPERIMENTALE :

Si on effectue la détermination expérimentale de la perméabilité globale $\frac{1}{G}$ du système vis-à-vis du gaz carbonique suivant la méthode indiquée au paragraphe (III.A.2) pour différentes épaisseurs e_m de membrane silastic "Dow Corning" utilisées, la représentation précédente donne une droite (Figure 41).

L'inverse de sa pente donne la perméabilité P_m de la membrane et son ordonnée à l'origine donne la résistance $\frac{e_l}{P_l}$ opposée par la phase liquide. Les valeurs trouvées sont :

$$P_m = 3{,}4.10^{-7} \frac{cm^3.cm}{s.cm^2.cm\ Hg}$$

$$\frac{e_l}{P_l} = 3{,}24.10^{4} \frac{s.cm^2.cm\ Hg}{cm^3}$$

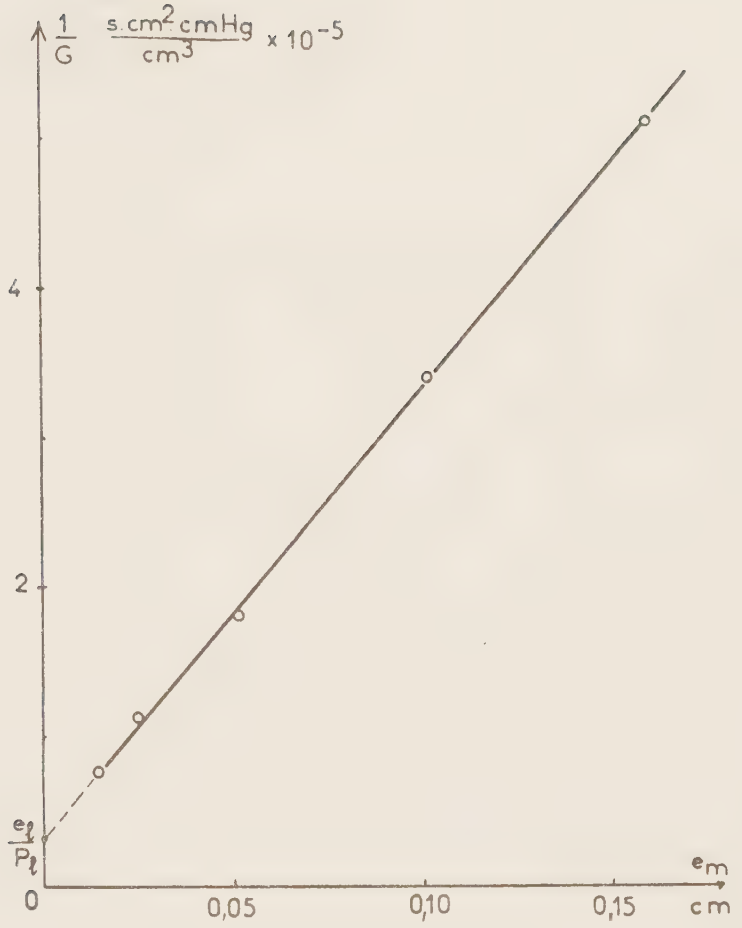


FIG. 41 : DÉTERMINATION SIMULTANÉE DE LA PERMÉABILITÉ P_m DE LA MEMBRANE ET DE LA RÉSISTANCE DE DIFFUSION $\frac{e_l}{P_l}$ OPPOSÉE PAR LE LIQUIDE À L'AIDE DES MEMBRANES DE DIFFÉRENTES ÉPAISSEURS

($\frac{1}{\bar{P}}$ = INVERSE DE LA PERMÉABILITÉ GLOBALE DU SYSTÈME)

Si on connaît en outre la perméabilité P_1 du liquide, la deuxième valeur permet d'obtenir l'épaisseur de la couche-limite de diffusion équivalente. On trouve ainsi pour $P_1 = 1{,}86.10^{-7}$ $\frac{cm^3.cm}{s.cm^2.cm\ Hg}$ une épaisseur e_1

de 6.10^{-3}cm. Le coefficient de perméabilité du gaz carbonique dans la membrane obtenu concorde bien avec celui déterminé en phase gazeuse (Figure 10).

En conclusion, on peut dire que la loi des résistances en série s'applique bien dans l'étude du transfert des gaz dissous avec contrainte en phase liquide.

Si on considère :

$$\frac{1}{G} = \frac{1}{P_m} e_m + \frac{e_l}{P_l}$$

on voit que si e_m augmente, $\frac{1}{G} \rightarrow \frac{e_m}{P_m}$

si e_m diminue, $\frac{1}{G} \rightarrow \frac{e_l}{P_l}$

Comme la perméabilité P_m de la membrane est toujours constante pour un gaz donné, la linéarité de la courbe donnant la variation de $\frac{1}{G}$ en fonction de e_m montre que la résistance $\frac{e_l}{P_l}$ de la phase liquide est indépendante de e_m. Etant donné que la perméabilité P_l du liquide est aussi constante, on penser que l'épaisseur de la couche-limite de diffusion équivalente ne dépend pas du flux de gaz traversant la membrane dans le domaine étudié.

Ainsi, si on fait varier la différence de pression du gaz dans les phases liquide et gazeuse, on fait varier uniquement le gradient de pression à l'intérieur de la membrane et de la couche-limite mais on ne modifie pas l'épaisseur de cette dernière. Celle-ci reste caractéristique du degré d'agitation ou de la vitesse d'écoulement de la phase liquide.

Ce résultat en accord avec celui obtenu en régime d'évolution (voir paragraphe IV.A.2) confirme bien l'hypothèse émise dans notre étude théorique (voir paragraphe II.A.2 d) que la perméabilité globale du système et par suite l'épaisseur de la couche-limite de diffusion équivalente est indépendante du gradient de pression partielle du gaz.

IV-B- TRANSFERT GAZEUX ACCOMPAGNÉ DE RÉACTION CHIMIQUE : TRANSPORT FACILITÉ

Le gaz carbonique est encore choisi pour cette étude car il donne en présence de solutions aqueuses la réaction réversible suivante :

$$CO_2 + H_2O \underset{k_{+1}}{\overset{k_{-1}}{\rightleftarrows}} HCO_3^- + H^+ \qquad \text{(II-34)}$$

dont le pK_a est égal à 6,1 à 37°C.

L'utilisation des solutions tamponnées permet de fixer le pH et par suite le rapport de la concentration des ions bicarbonates à celle du gaz carbonique.

Pour se rapprocher des conditions de fonctionnement d'une membrane oxygénatrice, nous utilisons des solutions-tampons phosphate (pH 7,4) à 37°C contenant du bicarbonate 0,025 M. La mesure des flux de gaz carbonique à travers la membrane s'effectue en régime stationnaire suivant la méthode indiquée au paragraphe (III.A.1). Nous utilisons deux types de membranes : une membrane de silicone (General Electric single-backed) servant de témoin et une membrane identique comportant en outre un revêtement d'enzyme (anhydrase carbonique). Le greffage d'enzyme s'effectue sur la face siliconée et orientée du côté de la phase liquide. Les résultats représentés sur la figure 42 traduisent les quantités de CO_2 extrait de la membrane puis absorbé par la solution de baryte. La droite (a) exprime le transfert de CO_2 à travers une membrane de silicone non-greffée, les droites (b) et (c) traduisent ce transfert à travers une membrane de silicone greffée d'enzyme respectivement en l'absence (b) et en présence (c) d'inhibiteur d'anhydrase carbonique. Cet inhibiteur est l'acétazolamide ; il est ajouté à raison de 0,01 mg/ml de solution [24].

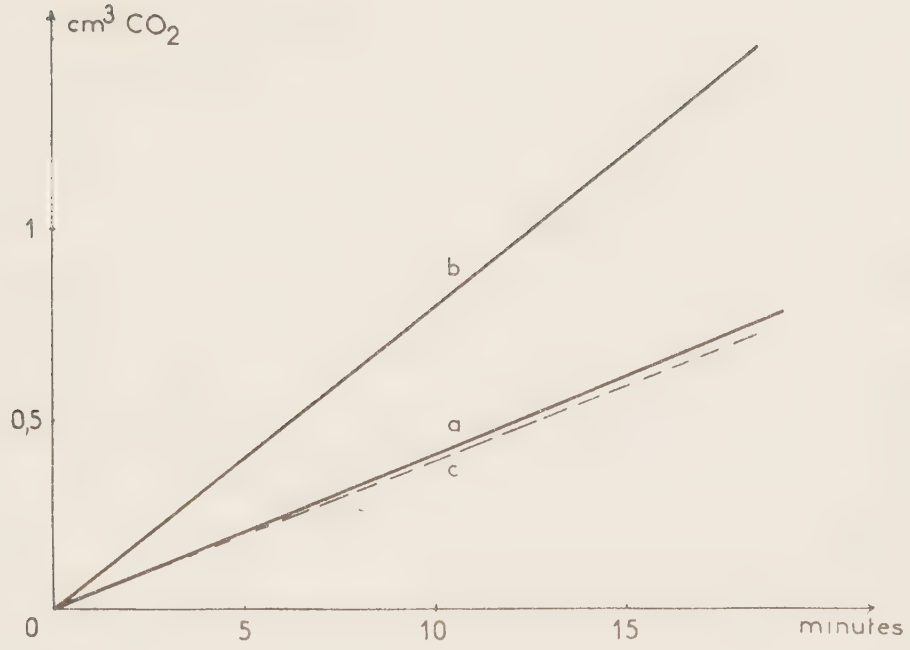


FIG. 42 : TRANSPORT FACILITÉ DU GAZ CARBONIQUE DISSOUS À TRAVERS LES MEMBRANES DE DIMÉTHYLSILICONE (GENERAL ELECTRIC)

a = MEMBRANE NON-GREFFÉE

b = MEMBRANE GREFFÉE AVEC L'ANHYDRASE CARBONIQUE SUR LA FACE EN CONTACT AVEC LE LIQUIDE

c = MEMBRANE GREFFÉE AVEC L'ANHYDRASE CARBONIQUE EN PRÉSENCE D'INHIBITEUR (ACÉTAZOLAMIDE)

On voit ainsi que la présence de l'anhydrase carbonique permet de multiplier par deux la vitesse de transfert de CO_2 à travers la membrane. Le résultat obtenu avec l'inhibiteur montre que ce transfert plus rapide est bien dû à l'enzyme. Le fait que la droite (c) soit légèrement en dessous de la droite (a) s'explique par la résistance provoquée par la mince couche d'enzyme polymérisée.

Plusieurs auteurs ont déjà décrit l'effet de l'anhydrase carbonique en solution sur le transport facilité du CO_2 [24] - [83]. Nous obtenons un effet analogue au niveau de l'interface membrane-liquide où la couche-limite contrôle les vitesses de transfert. En effet à cette interface, l'équilibre chimique n'est plus réalisé en raison du passage unique du CO_2 dans la membrane.

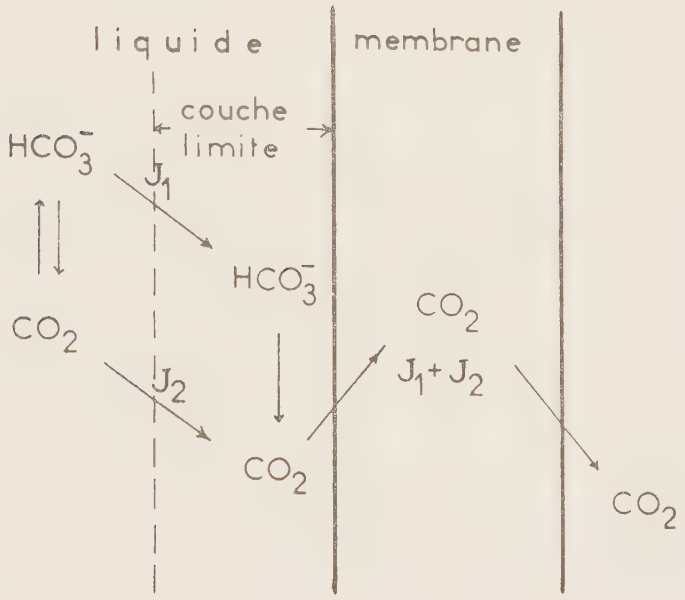


FIG. 43 : REPRÉSENTATION SCHÉMATIQUE DU TRANSPORT FACILITÉ DU CO_2 DISSOUS À TRAVERS UNE MEMBRANE HYDROPHOBE

J_1 = FLUX DE BICARBONATES DANS LA COUCHE-LIMITE

J_2 = FLUX DE CO_2 DANS LA COUCHE-LIMITE

$J_1 + J_2$ = FLUX TOTAL DE CO_2 TRAVERSANT LA MEMBRANE

On peut distinguer trois processus cinétiques dans la couche-limite schématisés par la figure 43 :

1 - Diffusion de CO_2 dans la couche-limite vers la membrane.

2 - Décomposition chimique de HCO_3^- en CO_2 pour se rapprocher du rapport HCO_3^-/CO_2 imposé par le pH de la solution.

3 - Diffusion des ions bicarbonates de la masse de la solution vers l'interface pour remplacer le bicarbonate décomposé.

Dans la couche-limite, on peut distinguer deux flux différents J_1 des ions bicarbonates et J_2 de CO_2. Le flux de CO_2 traversant la membrane est par suite la somme des flux précédents $J_1 + J_2$.

En l'absence d'enzyme la réaction de transformation de HCO_3^- en CO_2 est assez limitée [77]. Par suite, le flux J_1 existe mais il n'atteint pas la valeur maximale offerte par le transport facilité. Pour arriver à épuiser l'efficacité de ce transfert, nous avons recours à l'anhydrase carbonique qui multiplie par plusieurs milliers de fois les vitesses de réaction [80] - [81] et qui rend ainsi le retour à l'équilibre pratiquement instantané. Il en résulte une meilleure alimentation de la membrane et un profil plus abrupte de CO_2 à l'intérieur de la membrane.

Le flux J1 apporté par la réaction chimique est d'autant plus important que le rapport des concentrations $c_{HCO_3^-} / c_{CO_2}$ est plus élevé. Ce rapport dépend du pH de la solution d'après l'équation suivante :

$$pH = pK_a + \log \frac{c_{CO_3H^-}}{c_{CO_2}}$$

Ainsi à pH 7,4 et à 37°C, il y a 20 fois plus d'ions bicarbonates que de CO_2 ; on comprend par suite l'importance du transport facilité.

Les équations des profils de concentration sont données par les relations (II-27 a) et (II-27 b) en remplaçant A par CO_2 et AT par HCO_3^-. La résolution mathématique de ces profils est donnée dans la partie théorique (voir paragraphe II.B.1 et II.B.2). L'analyse numérique s'effectue actuellement sur ordinateur par KERNEVEZ [97].

Les figures 44 a et 44 b nous montrent l'allure de ces profils dans la couche-limite et dans la membrane en l'absence d'enzyme (a) et en présence d'anhydrase carbonique (b).

Les essais que nous avons réalisés en système liquide-membrane-liquide avec l'anhydrase carbonique greffée sur les deux faces de la membrane permettent de doubler l'efficacité du transport facilité du CO_2 à travers

la membrane [39] grâce à un phénomène analogue au niveau de la deuxième interface membrane-liquide.

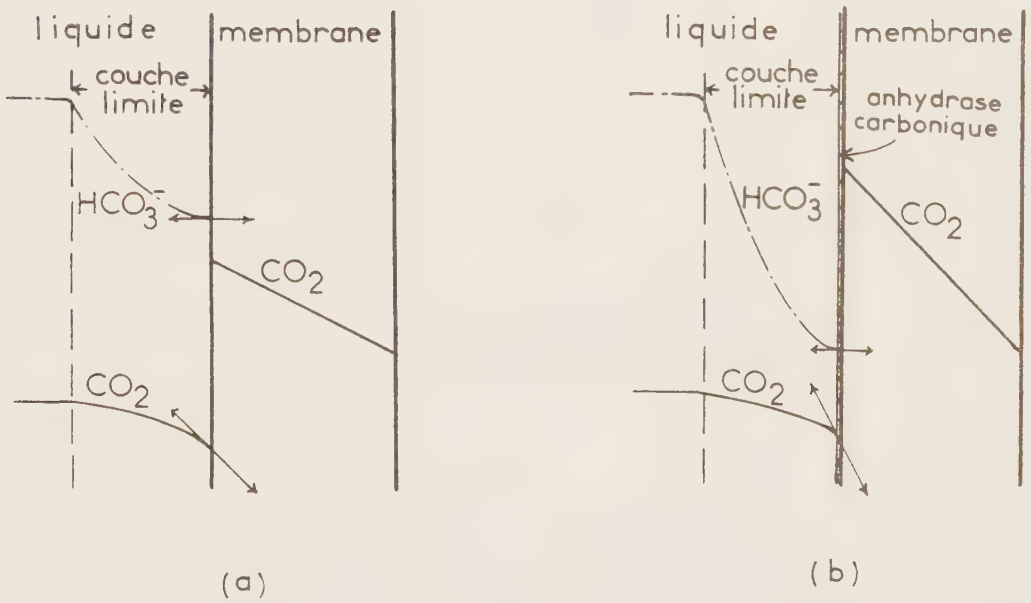


FIG. 44 : PROFILS DE CONCENTRATION DU CO_2 ET DES IONS BICARBONATES DANS LA COUCHE-LIMITE ET DANS LA MEMBRANE HYDROPHOBE EN RÉGIME STATIONNAIRE

(a) MEMBRANE NON-GREFFÉE

(b) MEMBRANE GREFFÉE AVEC L'ANHYDRASE CARBONIQUE

Ainsi la présence de catalyseur de la réaction ne crée pas un nouveau type de transport facilité. Elle ne fait que rendre le transport facilité plus efficace en agissant sur les vitesses de réaction entre l'espèce diffusante et son transporteur.

V- CONCLUSION

Dans le but d'améliorer les vitesses de transfert des gaz dissous à travers les membranes, nous avons été conduits à étudier d'une part le transport physique de ces gaz, d'autre part celui accompagné de réactions chimiques à travers les membranes. Dans les deux cas, nous avons choisi de traiter au préalable le transfert idéal sans contrainte en phase liquide pour dégager tous les paramètres intervenant dans l'évolution du gaz d'une face à l'autre de la membrane. Cette étude préliminaire nous a permis d'analyser les phénomènes réels de transport en présence de contrainte de diffusion en phase liquide. Nous avons adopté en vue des différentes utilisations possibles, trois méthodes de mesure des flux de gaz : en régime stationnaire, en régime d'évolution, avec écoulement de la phase liquide dans de longs conduits. Ces méthodes nous ont permis de déterminer la perméabilité globale du système et de montrer que cette perméabilité ainsi que l'épaisseur de la couche-limite de diffusion équivalente sont indépendantes du gradient de pression de gaz. En appliquant la loi de résistance en série pour les couches de diffusion successives, nous avons pu obtenir les épaisseurs des couches-limites de diffusion équivalente correspondant aux systèmes utilisés. Ces

épaisseurs nous permettent de voir dans quel cas, il est avantageux de réduire soit l'épaisseur de la membrane soit l'épaisseur de la couche-limite suivant que l'une ou l'autre est le facteur limitatif du transfert gazeux.

Dans le cas où une réaction chimique intervient lors du passage du gaz dans le liquide, nous avons montré qu'on peut améliorer l'efficacité du transport facilité. Cette amélioration se réalise par augmentation des vitesses de retour à l'équilibre chimique au moyen de catalyseur tel que l'anhydrase carbonique. L'efficacité d'une telle enzyme fixée à l'interface liquide-membrane est bien plus grande que si ce catalyseur était réparti dans la masse de la solution en raison de son action directe sur le gradient de concentration du transporteur.

C H A P I T R E I I I

PRODUCTION DE GAZ PAR DES MEMBRANES PORTEUSES D'ENZYMES

EXTENSION AUX CAPTEURS ENZYMATIQUES

I- INTRODUCTION

Nous venons de décrire le mécanisme de l'accélération du transport d'un gaz par augmentation, au niveau de la membrane, de la vitesse d'une réaction chimique préexistante. Nous allons essayer, à l'aide d'enzymes, de créer à ce même niveau d'autres réactions enzymatiques permettant d'obtenir des gaz et par extension d'autres produits directement utilisables.

Notre choix des réactions chimiques est basé sur les applications pratiques possibles. L'utilisation d'une réaction productrice d'oxygène intéresse directement les oxygénateurs à membranes ; la transformation d'une substance neutre en un composé ionisé mesurable par une électrode ouvre la voie au dosage direct des métabolites en milieu biologique. Les avantages que procurent les enzymes dans ces réactions est incontestable. Elles permettent des réactions rapides à des températures compatibles avec l'intégrité des molécules protéiques, rendant ainsi possible les applications in vivo. En outre, elles donnent lieu à des réactions hautement spécifiques permettant des dosages sélectifs.

Nous allons examiner d'abord un modèle de membrane enzymatique génératrice de gaz, puis l'application des enzymes dans la réalisation d'électrodes spécifiques de mesure de certains métabolites.

II- ETUDE D'UNE MEMBRANE GENERATRICE D'OXYGENE

On sait depuis longtemps que l'eau oxygénée peut constituer une source d'oxygène concentré : un litre de solution concentrée du commerce (perhydrol) peut ainsi libérer 110-120 litres d'oxygène naissant. On a pensé récemment à son utilisation possible dans l'oxygénation du sang [84]. Certains auteurs ont utilisé son injection directe dans l'organisme alors que d'autres ont préféré son emploi dans l'oxygénation extra-corporelle. BOISSEAU [85] a montré que l'eau oxygénée à 10 volumes diluée à 5% dans l'eau physiologique pouvait être injectée sans danger par voie intraveineuse, et qu'elle était capable d'oxygéner un organisme en état d'anoxie grave. AWAD et CARON [86] ont présenté une méthode d'oxygénation extra-corporelle en faisant circuler le sang dans un boyau de dialyse plongé dans une solution d'eau oxygénée. Celle-ci traverse le boyau et se trouve décomposée par la catalase des globules rouges. Comme la concentration en catalase dans le sang est

insuffisante pour une décomposition complète de $H_2 O_2$, les auteurs sont obligés d'ajouter 300.000 à 500.000 unités de catalase dans le sang des chiens étudiés. Nous nous efforçons de réaliser un modèle où la catalase fixée au niveau de la membrane permet une décomposition immédiate de l'eau oxygénée dès qu'elle arrive en contact avec la phase sanguine et de ce fait libère l'oxygène nécessaire. Ce modèle possède l'avantage de maintenir la concentration en catalase constante, donc de libérer des quantités contrôlables d'oxygène au contact du sang, et de permettre une régulation du système en fonction des besoins en oxygène.

II.A ANALYSE THEORIQUE DU MODÈLE (FIGURE 45)

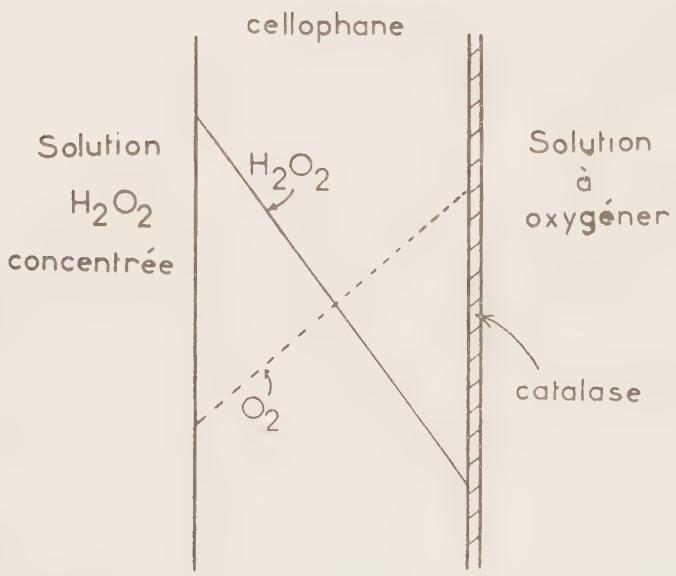


FIG. 45 : MODÈLE DE MEMBRANE GÉNÉRATRICE D'OXYGÈNE.
PROFILS DE CONCENTRATION DANS LE SUPPORT CELLOPHANE DE
—— $H_2 O_2$
---- O_2

Le modèle est constitué par une membrane hydrophile qui sépare deux compartiments. Dans le premier circule l'eau oxygénée concentrée, dans le deuxième la solution à oxygéner. Des molécules de catalase sont greffées en surface de la membrane, en regard du deuxième compartiment. Le présence de cette enzyme entraîne la décomposition de l'eau oxygénée et la formation d'oxygène au sein même de la solution.

Le support hydrophile joue surtout un rôle de régulateur : la diffusion de l'eau oxygénée à travers ce support s'effectue suivant son gradient de concentration ; comme la catalase est une enzyme très active (une molécule de catalase peut décomposer jusqu'à $3,7.10^7$ molécules de $H_2 O_2$ par seconde) [87], on peut admettre que la concentration en $H_2 O_2$ est pratiquement nulle au niveau de l'enzyme.

La production en oxygène ne dépend alors que du flux d'eau oxygénée traversant la membrane. Ce flux dépend du gradient de concentration en $H_2 O_2$, autrement dit de la concentration de la solution d'eau oxygénée dans le premier compartiment et de l'épaisseur de la membrane support.

II.A. 1 - Flux théorique maximal en O_2

Si on suppose que toute $H_2\ O_2$ est décomposée par la catalase greffée, son flux à travers la membrane est :

$$J_{H_2\ O_2} = - D_{H_2\ O_2} \frac{\partial c_{H_2\ O_2}}{\partial x} \qquad \text{(III-1)}$$

Ce flux peut être exprimé en son équivalent en O_2

$$\boxed{J_{O_2} = - D_{H_2\ O_2} \frac{\partial c_{O_2}}{\partial x}} \qquad \text{(III-2)}$$

où c_{O_2} représente la concentration en volume d'O_2 équivalente à celle de $H_2\ O_2$ contenue dans la solution d'eau oxygénée, c'est-à-dire pour une solution d'eau oxygénée à 10 volumes on a :

$$c_{O_2} = 10 \frac{cm^3\ O_2}{cm^3\ solution}$$

Ainsi, si on utilise de l'eau oxygénée à 120 volumes et une membrane de cellophane de 3.10^{-3} cm d'épaisseur, et si on considère que le coefficient de diffusion de $H_2\ O_2$ dans la cellophane est voisin de 10^{-5} cm^2 /s, le modèle peut procurer un flux maximal en oxygène de :

(III-3) $$J_{O_2} = 0,40 \frac{cm^3\ O_2}{s.cm^2}$$

Pour obtenir un même flux d'oxygène à travers une membrane de silicone (General Electric) essayée précédemment (voir Chapitre II, paragraphe III.B.1) il faudrait une différence de pression de plus de 600 bars. Ceci nous montre l'aspect prometteur du modèle.

II.A. 2 - Quantité théorique d'enzyme nécessaire

Pour assurer une élimination quasi-complète de l'eau oxygénée au niveau de son arrivée dans la solution à oxygéner, il est nécessaire de déposer la catalase en concentration suffisante.

Le flux d'oxygène donné par la relation (III-3) correspond à un flux d'eau oxygénée de :

$$J_{H_2\ O_2} = \frac{0,40 \times 2}{22.400} = 0,36.10^{-4} \frac{\text{moles } H_2\ O_2}{s.cm^2}$$

Pour une préparation de catalase (Sigma) titrant trois mille unités par milligramme (c'est-à-dire dégradant

trois mille micromoles d'eau oxygénée par minute), il faut déposer par centimètre carré de membrane une masse de catalase de :

$$m = \frac{1 \text{ mg} \times 0{,}36.10^{-4}}{3.10^{-3}} \simeq \underline{1{,}2.10^{-2} \text{ mg}}$$

soit environ 36 Unités de catalase par cm^2 , ce qui représente une quantité très raisonnable d'enzyme.

II-B REALISATION EXPERIMENTALE

II.B. 1 - PRÉPARATION DE LA MEMBRANE ENZYMATIQUE

La fixation directe de la catalase sur support cellophane s'avère difficile en raison de la masse moléculaire élevée de l'enzyme qui l'empêche de pénétrer dans la trame du support. Nous procédons par suite à une coréticulation catalase-albumine sur cellophane [101] qui permet une fixation en surface sans pénétration préalable de l'enzyme. Seules les molécules d'albumine plus petites pénètrent en pratique dans la cellophane.

Pour assurer une complète décomposition de $H_2 O_2$, nous utilisons en pratique un large excès d'enzyme. Ainsi, nous déposons par cm^2 de surface de cellophane 20 µl d'un mélange de la composition suivante :

- 90.000 unités de catalase
- 1,5 ml d'albumine à 17,5 %
- 2,7 ml de tampon phosphate (0,1 M - pH 6,8)
- 1 ml de glutaraldéhyde à 2,5 %

soit environ 350 unités de catalase par cm^2 (dix fois la valeur théorique).

On effectue la réticulation à 4°C, puis le rinçage de la membrane à l'eau distillée pour éliminer l'excès d'agent pontant.

II.B. 2 - MÉTHODES DE MESURE

II.B. 2 a - MESURE DE L'ACTIVITE DE L'ENZYME FIXEE

On détermine l'activité de la catalase fixée sur cellophane en suivant l'absorption à 240 nm d'une solution d'eau oxygénée 0,02 M dans du tampon phosphate (0,1 M - pH 7).

Les essais de conservation montrent que la catalase demeure active pendant plusieurs jours en solution,

même dans les conditions d'utilisation, c'est-à-dire en présence d'eau oxygénée stabilisée.

II.B. 2 b - MESURE DE LA PRODUCTION D'OXYGENE

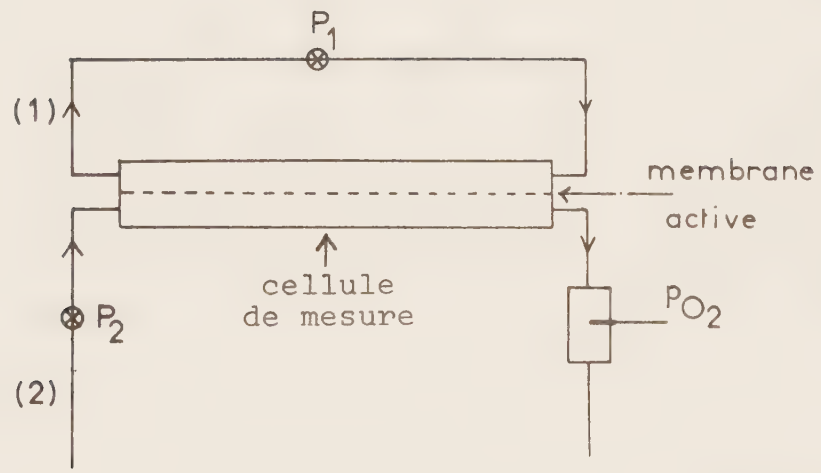


FIG. 46 : MESURE DE LA PRODUCTION D'OXYGÈNE PAR UNE MEMBRANE PORTEUSE DE CATALASE.

P_1, P_2 : POMPE DE CIRCULATION

$_pO_2$: ÉLECTRODE DE MESURE DE PRESSION PARTIELLE O_2

(1) : CIRCUIT DE H_2O_2

(2) : CIRCUIT DE SOLUTION TAMPON À OXYGÉNER

La cellule de mesure (dialyseur Technicon) est représentée par les figures 35 a et 35 b. C'est la même que celle que nous avons utilisée pour le transfert de l'oxygène en système : liquide-membrane hydrophobe-gaz (§ III.A.3 et § IV.A.3 du Chapitre II). La méthode de mesure est aussi analogue (Figure 46).

On réalise une double circulation : l'une en circuit fermé pour l'eau oxygénée, l'autre en circuit ouvert pour la solution à oxygéner. Dans le circuit fermé, on fait circuler la solution de H_2O_2 concentrée et stabilisée à raison de 0,33 cm^3/s. Du côté de la membrane qui porte la catalase, on fait circuler un flux de tampon phosphate (0,1 M - pH 7,4) avec un débit de 2 cm^3/s (Figure 46).

On branche une électrode de mesure de la pression partielle d'oxygène à la sortie du circuit du liquide à oxygéner. En l'absence de réaction, cette pression est la même qu'à l'entrée du circuit. Après passage de l'eau oxygénée sur l'autre face de la membrane, cette pression va se fixer à une nouvelle valeur plus élevée, correspondant à la décomposition de H_2O_2 en oxygène. La connaissance du débit du liquide à oxygéner et des pressions partielles de O_2 avant et après introduction de H_2O_2 permet de déterminer le flux d'oxygène libéré par la membrane.

II.C RESULTATS ET DISCUSSION

II.C. 1 - EVALUATION DU FLUX EXPÉRIMENTAL D'OXYGÈNE

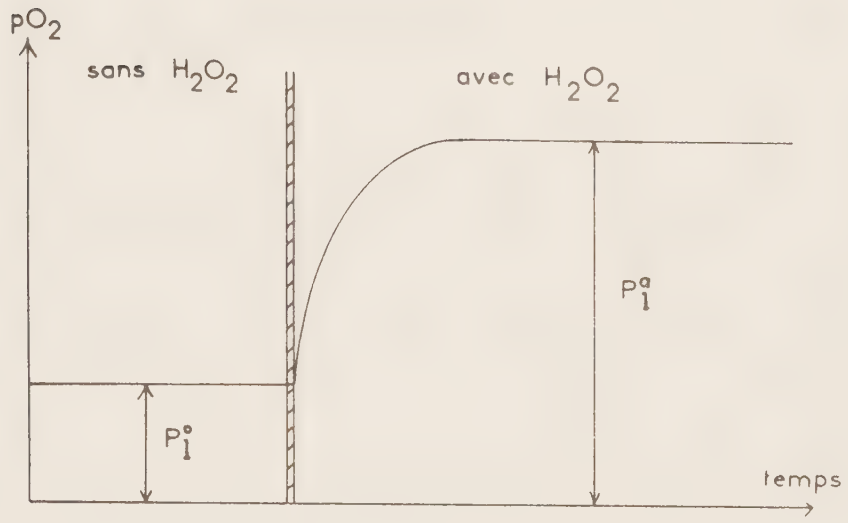


FIG. 47 : EVOLUTION DE LA PRESSION PARTIELLE DE O_2 DANS LE COMPARTIMENT À OXYGÉNER AVANT (P°_1) ET APRÈS (P^{a}_1) INTRODUCTION DE H_2O_2 DANS LE COMPARTIMENT DONNEUR.

Les résultats sont donnés par la figure 47.

La différence $p_1^a - p_1^0$ traduit l'absorption d'oxygène par la solution tampon. On s'est placé dans des conditions telles qu'il n'y ait pas de bullage dans la

solution, et que par conséquent l'on se trouve en permanence en deçà de la limite de saturation en oxygène.

Le flux d'oxygène libéré par la membrane est :

$$J = \frac{dn}{S\,dt}$$

où S est la surface de la membrane.

Or $dn = d\,(c\,V_l) = \sigma(p_l^a - p_l^0)\,d\,V_l$

on en déduit :

(III-4)
$$\boxed{J = \frac{\sigma\,(p_l^a - p_l^0)}{S}\,\frac{d\,V_l}{dt}}$$

où σ = constante de solubilité de l'oxygène

$\frac{d\,V_l}{dt}$ = débit de la solution liquide

En utilisant les valeurs numériques suivantes :

$$\sigma = 3.10^{-4}\ \frac{cm^3}{cm^3.cm\ Hg}$$

$$p_l^0 = 15\ cm\ Hg$$

$$p_l^a = 70\ cm\ Hg$$

$$\frac{d\,V_l}{dt} = 2\ cm^3/s$$

$$S = 35\ cm^2$$

on obtient le flux expérimental :

$$J \simeq 10^{-3} \frac{cm^3\ O_2}{s.cm^2}$$

On note que le flux expérimental obtenu n'est pas aussi élevé que le flux théorique (relation III-3). Nous l'avons intentionnellement ajusté à cette valeur pour éviter un bullage de la solution à oxygéner.

III.C. 2 - Régulation du système

Dans un oxygénateur à membrane de diffusion simple (système gaz-membrane-liquide), le flux d'oxygène à travers la membrane est fonction du gradient de concentration d'oxygène. Si on considère que la concentration d'oxygène dans la phase gazeuse est à peu près constante (balayage d'O_2 à vitesse suffisante), ce flux ne dépend que du taux d'oxygène dans la phase sanguine. Comme ce taux est fonction de la vitesse d'écoulement du sang dans le conduit perméable (voir § IV.A.3 du Chapitre II), le flux de O_2 dépend alors indirectement de cette vitesse d'écoulement.

Si on utilise le modèle de membrane enzymatique précédent dans un oxygénateur de sang, la fabrication d'oxygène est indépendante de la vitesse d'écoulement du sang, mais elle dépend par contre de la vitesse d'écoulement

de la solution d'eau oxygénée. On trouve là un moyen de moduler l'apport d'oxygène. Cet apport peut ainsi être réduit par un écoulement plus lent de H_2 O_2 de l'autre côté de la membrane.

Deux autres facteurs peuvent encore contribuer à la régulation du système :

1 - concentration d'eau oxygénée introduite dans le circuit oxygénateur. Une concentration plus élevée permet une augmentation du flux d'oxygène.

2 - épaisseur de la membrane de cellophane. L'augmentation de l'épaisseur du support hydrophile permet un ralentissement du flux de H_2 O_2 et une réduction de l'apport d'oxygène.

II.C. 3 - RÉSOLUTION DES PROBLÈMES D'UTILISATION PRATIQUE

II.C. 3 a - ATTAQUE DE LA MEMBRANE DE CELLOPHANE PAR L'EAU OXYGENEE CONCENTREE

L'eau oxygénée commerciale est stabilisée par

$H_2 SO_4$ très diluée (pH = 3-4). Elle devient très corrosive lorsqu'elle est ramenée par NaOH en milieu neutre (pH = 7) où doit travailler l'enzyme. Ainsi en présence d'eau oxygénée concentrée, la membrane de cellophane est-elle attaquée et se dégrade en quelques minutes. *Il faut donc trouver un agent stabilisant qui remplisse les conditions suivantes* :

1- agir à pH neutre

2 - stabiliser l'eau oxygénée tout en favorisant sa décomposition par la catalase

3 - ne pas présenter de toxicité et ne pas altérer les constituants du sang

4 - ne pas diffuser dans le sang et ne pas entraîner de ce fait de contamination progressive

Le seul agent stabilisant qui satisfait à ces quatre conditions réunies est l'acide urique. On l'ajoute dans la solution de $H_2 O_2$ à raison de 50 mg par litre, ce qui représente sa concentration dans le sang normal. Cette concentration est aussi le taux de saturation de la solution.

II.C. 3 b - ATTAQUE DE L'ENZYME PAR L'EAU OXYGENEE

On sait que la catalase en solution résiste mal à l'attaque de $H_2 O_2$ en particulier si cette dernière est à concentration élevée. Dans notre modèle, l'enzyme présente

une meilleure résistance à cette attaque grâce à la plus grande stabilité des enzymes fixées [98] et surtout grâce au pouvoir régulateur du support hydrophile. En effet, d'après le profil de concentration de $H_2 O_2$, cette concentration est très faible à proximité de la couche enzymatique.

II.C. 3 c - DESTRUCTION DE L'EAU OXYGENEE RESIDUELLE

Des expériences antérieures d'injection d'eau oxygénée à l'animal [85] avaient montré à leurs auteurs que si des doses modérées étaient utilisées, il n'en résultait aucun incident notable. Ceci peut s'expliquer par l'abondance de la catalase tissulaire et plus particulièrement des globules rouges. La méthode utilisant une membrane active réduit les risques liés au contact entre l'eau oxygénée et les éléments du sang circulant. Dans nos expériences, nous n'avons jamais pu mettre $H_2 O_2$ en évidence dans le compartiment contenant la solution à oxygéner. Toutefois, une faible concentration d'eau oxygénée résiduelle ne pourrait que faciliter l'oxygénation en n'entraînant pratiquement pas de risque d'altération des éléments figurés.

II.C. 3 d - EXTRACTION SIMULTANEE DE CO_2

Nous envisageons d'aller plus loin dans la réalisation d'un modèle de membrane enzymatique oxygénatrice qui serait susceptible d'être aussi un extracteur de CO_2 utilisable comme prothèse extra-corporelle. Les premiers essais réalisés ont montré que si la cellophane est imperméable aux gaz à l'état sec, elle est très perméable au gaz carbonique dissous, en raison de la forte solubilité de CO_2 dans la phase aqueuse. Il suffit donc d'évacuer le CO_2 de la solution d'eau oxygénée servant à l'oxygénation pour provoquer simultanément son extraction de la phase sanguine : ceci a été réalisé par simple barbotage de gaz neutre (azote) dans la solution de $H_2 O_2$. D'autres solutions plus élégantes sont envisagées pour un proche avenir, permettant l'absorption directe du CO_2 en milieu liquide notamment sur des polymères synthétiques.

II.C. 4 - COMPARAISON DES PERFORMANCES D'UN OXYGÉNATEUR ENZYMATIQUE AVEC UN OXYGÉNATEUR À MEMBRANE CLASSIQUE

Nous avons vu (§ II.A.1) la valeur du flux maximal d'oxygène qu'on pouvait espérer avec la membrane à catalase réalisée. Dans la pratique, on ajuste le flux suivant la vitesse d'écoulement du sang pour obtenir un rendement maximum de la membrane, sans risque de créer

d'embolie gazeuse, en s'appuyant sur les moyens de régulations indiqués (§ II.C.2).

Toutefois, si l'on se réfère au flux obtenu expérimentalement avec notre membrane greffée de catalase (10^{-3} $\frac{cm^3}{s.cm^2}$) (§ II.C.1, Chapitre III) et celui obtenu avec une membrane de silicone (General Electric) utilisée dans les mêmes conditions (10^{-4} et $1{,}7.10^{-4}$ $\frac{cm^3}{s.cm^2}$, à deux débits différents de liquide) (§ IV.A.3, Chapitre II), on peut noter une production de 6 à 10 fois plus importante d'oxygène par cm^2 de membrane greffée de catalase.

II.D CONCLUSION

Ainsi, l'eau oxygénée peut-elle être utilisée comme source d'alimentation du sang en oxygène. Son injection directe pour le traitement des insuffisances respiratoires est très limitée [88] en raison des risques d'embolie et de l'absence d'évacuation de gaz carbonique. Le modèle que nous avons réalisé permet, grâce à la catalase fixée au point d'arrivée de $H_2 O_2$, d'éviter l'oxydation de l'hémoglobine en méthémoglobine [89]. Il offre en même temps la possibilité d'extraire le gaz carbonique. La surface protéique qu'il met en contact avec le sang le rend compatible avec les éléments figurés de celui-ci. La souplesse de sa régulation lui permet de s'adapter facilement

aux conditions d'utilisation.

Si nous avons pu résoudre les problèmes de base du fonctionnement de la membrane enzymatique ; la mise au point technologique reste encore à faire, dans la mesure où l'on voudra l'utiliser comme prothèse entra-corporelle.

III- REALISATION DE MODELES D'ELECTRODES A ENZYME

La vie de l'organisme et de la cellule se développe grâce à l'existence des réactions chimiques régies et contrôlées par les enzymes. L'étude des phénomènes physiologiques nécessite la connaissance quantitative des concentrations des métabolites qui participent à ces réactions. La détermination logique de ces concentrations consiste à les transformer en signaux électriques. Cette conversion s'effectue au moyen des *capteurs chimiques nommés couramment électrodes de mesure*. Si la transformation directe de ces concentrations biologiques en signaux électriques reste encore très limitée, leur conversion par l'intermédiaire des enzymes fixées ouvre la voie au dosage possible de bon nombre de métabolites.

En 1966, HICKS et UPDIKE [90 à 92] ont effectué l'inclusion de la glucose-oxydase dans des gels de polyacrylamide et leur fixation sur une électrode de mesure de pression partielle d'oxygène. A l'état quasi-stationnaire, il y a consommation simultanée d'oxygène et de glucose à une vitesse proportionnelle à la concentration de ce dernier à condition que cette concentration soit faible par rapport à la constante de MICHAELIS K_m de l'enzyme. En mesurant l'abaissement de la tension d'oxygène, on peut déterminer la concentration du glucose en solution. Dans ce cas, il est difficile de mesurer directement la concentration d'un substrat d'une réaction enzymatique par l'intermédiaire de son co-substrat car la concentration de ce dernier dépend du milieu extérieur.

GUILBAULT et MONTALVO [93 à 95] ont proposé récemment une autre méthode de dosage d'un substrat (urée) par l'intermédiaire d'électrodes sensibles au produit (NH_4^+) de la réaction enzymatique.

Cette méthode présente l'avantage de créer spécifiquement un produit facilement détectable par une électrode. Cependant le procédé d'inclusion des enzymes à l'intérieur d'un gel de polyacrylamide possède certains inconvénients : d'une part, le gel formé est fragile et d'autre part, seules les enzymes de masse moléculaire

élevée peuvent être retenues dans une telle structure. L'absence de stabilisation et de fixation covalente de l'enzyme entraîne des relargages et des pertes d'activité rapides. Ceci nous conduit à rechercher une solution de fixation directe et stable des enzymes sur les électrodes de mesure. Pour les modèles précédemment cités, seuls les essais pratiques ont été effectués, il est donc nécessaire de faire une étude théorique préalable pour mieux comprendre le mécanisme de fonctionnement des électrodes à enzyme.

III.A ANALYSE THEORIQUE

III.A.1 - PROFILS DE CONCENTRATION DU SUBSTRAT ET DU PRODUIT DANS UNE COUCHE-ACTIVE FIXÉE SUR L'ÉLECTRODE

Si on considère une électrode de mesure recouverte d'une couche d'enzyme insolubilisée, il y a pénétration de substrat à travers la couche et formation de produit au fur et à mesure de la réaction. Le produit diffuse à travers la couche et l'électrode mesure sa concentration à l'interface électrode-couche-active fixée.

Dans le cas général où l'enzyme transforme irréversiblement son substrat en produit, on peut écrire la réaction enzymatique suivante :

$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_{+1}}{\rightleftarrows}} ES \xrightarrow{k_2} E + P$$

où E représente l'enzyme libre

S le substrat

P le produit formé

La vitesse de réaction enzymatique bien connue[96] peut s'écrire :

$$(III\text{-}5) \qquad v = \frac{dc_P}{dt} = -\frac{dc_S}{dt} = V_m \frac{c_S}{K_m + c_S}$$

V_m : vitesse maximale correspondant à $c_S >> K_m$

K_m : constante de MICHAELIS

c_S, c_P : concentrations de S et de P

Pour un système enzymatique donné, la vitesse de réaction est fonction du rapport $\frac{c_S}{K_m}$:

- si $\frac{c_S}{K_m} \to 0$, $v \to \frac{V_m}{K_m} c_S$ (cinétique du premier ordre par rapport à S)

- si $\frac{c_S}{K_m} \to \infty$, $v \to V_m$ (cinétique d'ordre 0 par rapport à S)

Dans l'analyse théorique suivante, *les valeurs de concentrations de S et de P seront exprimées en choissant K_m comme unité*, donnant ainsi au raisonnement un caractère général à toutes les enzymes.

A l'intérieur d'une couche-active, les concentrations de S et de P sont déterminées par les équations de diffusion-réaction [97-98] :

(III-6 a)
$$\frac{\partial c_S}{dt} - \bar{D}_S \frac{\partial^2 c_S}{\partial x^2} + V_m \frac{c_S}{K_m + c_S} = 0$$

(III-6 b)
$$\frac{\partial c_P}{dt} - \bar{D}_P \frac{\partial^2 c_P}{\partial x^2} - V_m \frac{c_S}{K_m + c_S} = 0$$

En utilisant les variables sans dimension :

$$x' = \frac{x}{e} \qquad (0 < x' < 1)$$

$$t' = t / \frac{e^2}{\bar{D}_S}$$

$$s' = \frac{c_S}{K_m}$$

$$p' = \frac{c_P}{K_m}$$

$$\sigma' = \frac{V_m}{K_m} \frac{e^2}{\bar{D}_S}$$

les équations (III-6 a) et (III.6 b) peuvent se mettre encore sous la forme :

(III-7 a) $$\frac{\partial s'}{\partial t'} - \frac{\partial^2 s'}{\partial x'^2} + \sigma' \frac{s'}{1 + s'} = 0$$

(III.7 b) $$\frac{\partial p'}{\partial t'} - \frac{\bar{D}_P}{\bar{D}_S} \frac{\partial^2 p'}{\partial x'^2} - \sigma' \frac{s'}{1 + s'} = 0$$

Ces équations déterminent les profils de concentration de S et de P à l'intérieur de la couche-active (Figure 48).

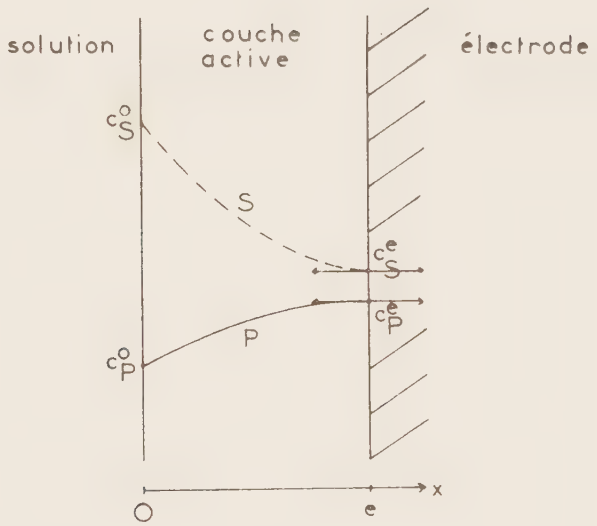


FIG. 48 : PROFILS DE CONCENTRATION EN SUBSTRAT S ET EN PRODUIT P DANS UNE COUCHE ACTIVE FIXÉE SUR L'ÉLECTRODE.

CONDITIONS AUX BORNES :

En pratique, on ne connait que les concentrations

c_S^0 et c_P^0 de S et de P à l'interface solution-couche-active.

Comme en outre les composés S et P ne peuvent traverser l'électrode, leurs profils au point d'abscisse $x = e$ possède une tangente horizontale.

III.A 2 - Analogie des profils de concentration dans une couche-active fixée sur une électrode et dans une membrane enzymatique homogène

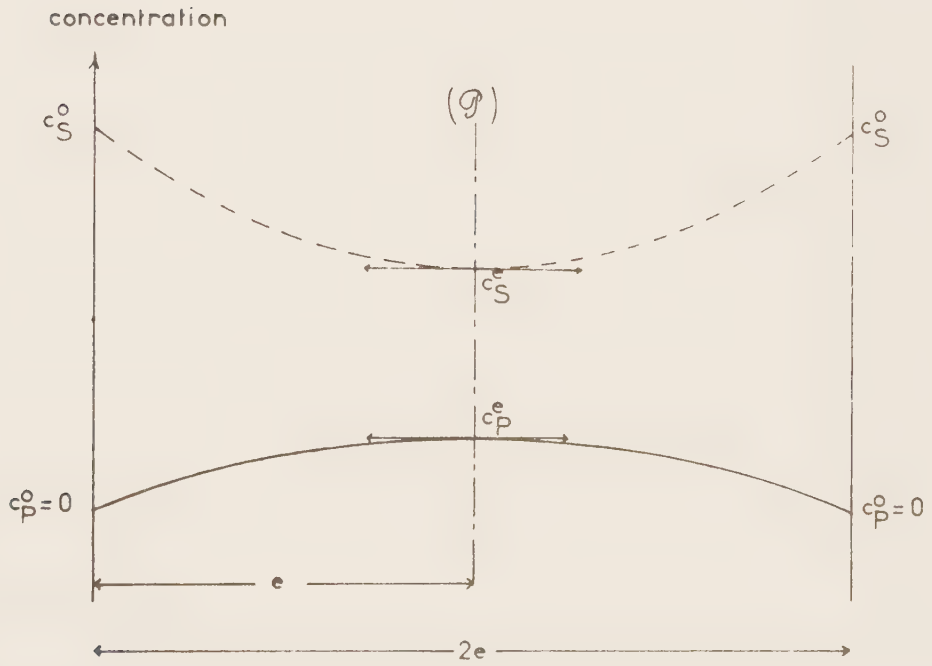


FIG. 49 : Analogie des profils de concentration du substrat (-----) et du produit (——) dans une couche-active, d'épaisseur e fixée sur une électrode et dans une membrane enzymatique homogène d'épaisseur double : 2 e dont les bornes sont symétriques.

Le plan de symétrie ($\mathcal{P}$) de la membrane représente l'interface électrode-couche-active.

Si on considère une membrane enzymatique homogène dont les deux faces sont en contact avec une même solution (bornes symétriques), les profils de concentration du substrat et du produit dans la membrane présentent un plan de symétrie. C'est le plan médian $\mathcal{P}$ de la membrane (Figure 49).

A travers ce plan, il n'y a aucune diffusion de substrat et de produit car les profils présentent des tangentes horizontales. Ce plan se comporte donc comme une paroi imperméable. Comme la paroi de l'électrode est aussi imperméable au substrat et au produit, les profils de concentration dans une couche-active sur cette électrode sont identiques à ceux d'une demi-membrane enzymatique homogène d'épaisseur double.

Ainsi on peut résoudre les équations (III. 6 a et b) et (III.7 a et b) en utilisant des conditions aux bornes symétriques pour une demi-membrane d'épaisseur double. Les équations précédentes n'ont pas de solution analytique générale. A l'état stationnaire, des solutions approchées peuvent être obtenues par développement en série [98]. L'analyse numérique sur ordinateur [97] permet d'obtenir en plus des solutions en régime d'évolution.

La figure 50 nous montre l'évolution calculée des profils de concentration du substrat et du produit dans une couche-active déposée sur une électrode pour des coefficients

de diffusion du substrat et du produit voisin ($\bar{D}_S/\bar{D}_P \simeq 1$). On remarque que cette évolution ne dépend que de la valeur de $\sigma' = \frac{V_m}{K_m} \frac{e^2}{\bar{D}_S}$ et que l'état stationnaire est atteint au bout de 36 secondes, ce qui représente un temps de réponse correcte pour une électrode.

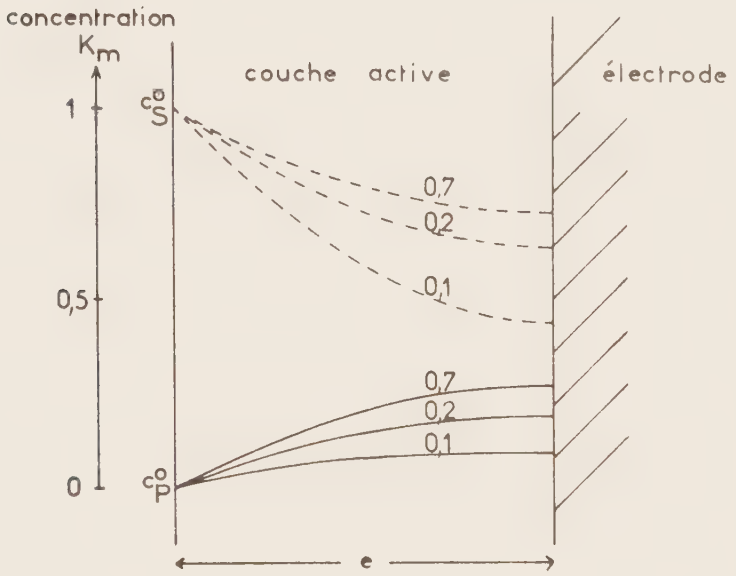


FIG. 50 : EVOLUTION CALCULÉE DES PROFILS DE CONCENTRATION DU SUBSTRAT (-----) ET DU PRODUIT (———) DANS UNE COUCHE-ACTIVE FIXÉE SUR UNE ÉLECTRODE POUR UNE CONCENTRATION EXTÉRIEURE EN SUBSTRAT ÉGALE AU K_M.

CARACTÉRISTIQUES DE LA MEMBRANE :

$V_m = 1,92.10^{-6}$ MOLE $CM^{-3}S^{-1}$

$K_m = 2.10^{-5}$ MOLE CM^{-3}

$e = 2,5.10^{-2}$ CM

$\bar{D}_P = \bar{D}_S = 1,2.10^{-5}$ $CM^2\ S^{-1}$

UNITÉ DE TEMPS : $\frac{e^2}{\bar{D}_S}$

ETAT STATIONNAIRE ATTEINT À $0,7 \frac{e^2}{\bar{D}_S}$ = 36 SECONDES

III.A. 3 - CONDITIONS DE FONCTIONNEMENT DES ÉLECTRODES ENZYMATIQUES

D'après la relation (III-5), la vitesse de formation du produit à l'état stationnaire dépend du rapport de c_S / K_m. Si S est en excès par rapport au K_m, on atteint la vitesse maximale V_m de la réaction enzymatique. A ce moment-là, cette vitesse n'est plus proportionnelle qu'à la concentration des sites actifs de l'enzyme fixée :

$$V_m = k_2 \; c_{E_0}$$

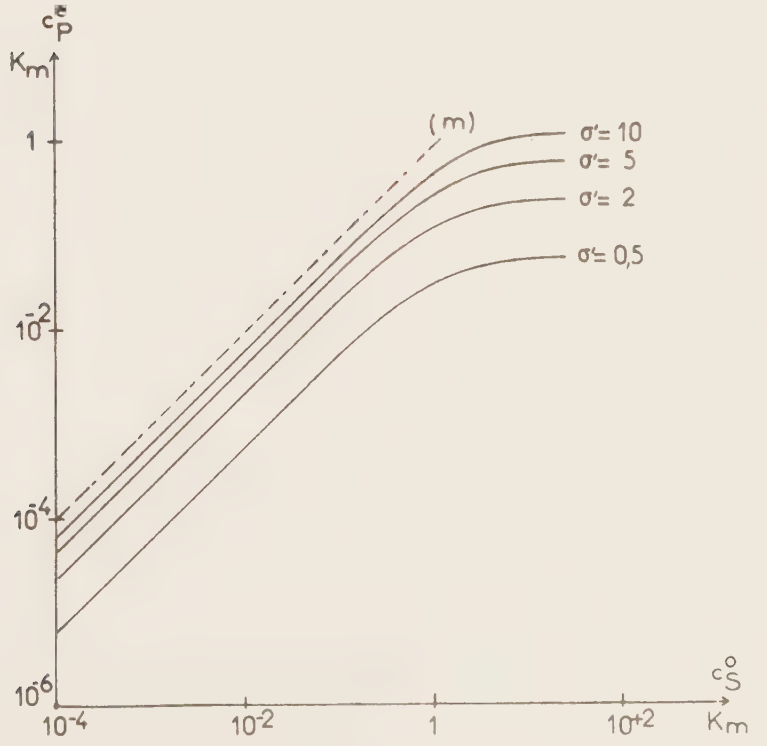


FIG. 51 : VARIATION CALCULÉE EN COORDONNÉES LOGARITHMIQUES DES CONCENTRATIONS c_P^e DU PRODUIT AU CONTACT DE L'ÉLECTRODE EN FONCTION DES CONCENTRATIONS c_S^o DU SUBSTRAT DANS LA SOLUTION À DOSER POUR DIFFÉRENTES VALEURS DE $\sigma' = \frac{V_m}{K_m} \cdot \frac{e^2}{D_S}$ À L'ÉTAT STATIONNAIRE.

(m) DROITE CORRESPONDANT À $c_P^e = c_S^o$

Elle devient alors indépendante de la concentration en substrat. Autrement dit, la concentration du produit au niveau de l'électrode demeure constante si la concentration du substrat est très supérieure au K_m. Par contre, si la concentration du substrat devient plus faible que la constante de MICHAELIS de l'enzyme fixée, la cinétique de la réaction tend à être du premier ordre et la concentration du produit formé au niveau de l'électrode tend à devenir proportionnelle à celle du substrat en solution. On se trouve alors dans les conditions de fonctionnement des capteurs où le signal électrique doit être proportionnel à l'amplitude captée.(100)

La figure 51 nous donne en coordonnées logarithmiques les variations calculées à l'état stationnaire des concentrations c_P^e du produit au contact de l'électrode en fonction des concentrations c_S^0 du substrat dans les solutions à doser et cela pour différentes valeurs de σ'.

Les courbes obtenues possèdent les caractéristiques suivantes :

1 - Elles deviennent des droites lorsque les concentrations du substrat sont inférieures au dixième du K_m : ($\frac{c_S}{K_m} < 10^{-1}$). Pour l'uréase, le K_m déterminé expérimentalement est de 2.10^{-5} Mole $.cm^{-3}$.

2 - La pente de ces droites est indépendante de la valeur de $\sigma' = \frac{V_m}{K_m} \frac{e^2}{D_S}$.

3 - Lorsque σ'augmente indéfiniment, ces droites se rapprochent de celle (m) correspondant à l'égalité des concentrations $c_P^e = c_S^0$. On voit ainsi l'intérêt de travailler avec des valeurs de σ' élevées car pour c_S^0 donnée, c_P^e varie peu en fonction de σ'.

III.B REALISATION EXPERIMENTALE

III.B. 1 - EXEMPLE DE FABRICATION D'UNE ÉLECTRODE ENZYMATIQUE

La réalisation de modèles d'électrode enzymatique s'effectue par fixation d'une couche d'enzyme et de protéine polymérisées sur des électrodes courantes (à pH, à cations, à pression partielle de gaz ...).

La méthode de fixation est identique pour les différentes électrodes ; seules varient les concentrations en enzyme.

Nous donnons à titre d'exemple la fabrication d'une électrode à urée :

Le procédé consiste à fixer une couche d'uréase insolubilisée sur une électrode sensible aux ions ammonium

(électrode Beckman à cations monovalents 39 137). L'uréase transforme l'urée en carbonate d'ammonium directement dosable par l'électrode.

On dissout 10 mg d'uréase à 60 unités (Worthington) dans 1 ml de tampon phosphate 0,02 M - pH 6,8. On ajoute 1 ml de solution d'albumine à 17,5 % puis 0,07 ml de glutaraldéhyde à 25°C. On agite la solution pendant deux minutes afin qu'elle soit bien homogène.

On rince l'électrode Beckman à cations monovalents à l'eau distillée puis on la sèche avec un papier filtre. On la trempe ensuite dans la solution enzymatique précédente de sorte que le niveau de la solution atteigne la partie supérieure de la tête de l'électrode. (Figure 52).

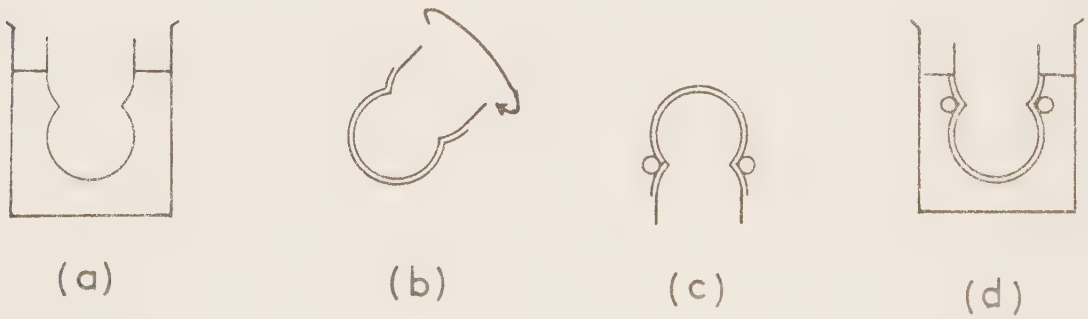


FIG. 52 : DIFFÉRENTES ÉTAPES DE FABRICATION D'UNE ÉLECTRODE ENZYMATIQUE À PARTIR D'UNE ÉLECTRODE COURANTE.

(a) IMMERSION DE L'ÉLECTRODE DANS LA SOLUTION ACTIVE

(b) ROTATION DE L'ÉLECTRODE PENDANT LA POLYMÉRISATION POUR RENDRE UNIFORME L'ÉPAISSEUR DE LA COUCHE

(c) POSE DU JOINT TORIQUE

(d) RINÇAGE À L'EAU DISTILLÉE

L'électrode retirée, on la soumet à une rotation uniforme pour maintenir une épaisseur constante de solution active sur toute la tête de l'électrode pendant la réticulation (15 minutes). On pose ensuite le joint torique et on arrête la réticulation par un rinçage de l'électrode enzymatique à l'eau distillée.

Le temps de réticulation est primordial : s'il est trop court, on obtient un gel fragile qui se déchire au premier contact ; s'il est trop long on obtient une membrane qui se détache de l'électrode au rinçage ; s'il est correct on obtient une pellicule qui adhère parfaitement à l'électrode même après un mois d'utilisation. Ce temps de réticulation est fonction de la concentration en albumine et en agent pontant (glutaraldéhyde).

III.B. 2 - Appareil de mesure

Le branchement de l'électrode sur l'appareil de mesure est le même que l'électrode soit recouverte ou non d'une couche-active.

Ainsi l'électrode à uréase est branchée sur l'entrée indicatrice du pH-mètre Radiometer PHM 27, l'électrode de référence étant une électrode au calomel.

Le potentiel recueilli par l'électrode de mesure est lu sur la gamme ± 700 mV du pH-mètre Radiometer PHM 27. Ce dernier est relié à un enregistreur. Toutes les mesures sont effectuées à 25°C.

III.B. 3 - Essai de l'électrode enzymatique

On utilise une série de solutions tampons contenant du substrat et couvrant une gamme de concentrations assez proches du K_m de l'enzyme pour déterminer la réponse de l'électrode. On choisit la solution tampon de manière telle que ses constituants *n'interfèrent pas avec le produit de la réaction enzymatique dans la réponse de l'électrode*. Ainsi pour l'électrode Beckman à cations monovalents, il est nécessaire d'utiliser le tampon Tris-HCl à la place du tampon phosphate pour éviter la présence de ions Na^+ auxquels l'électrode est aussi sensible.

La mesure s'effectue en plongeant l'électrode enzymatique ainsi que celle de référence dans les solutions-tampons de concentrations connues en substrat. On maintient l'homogénéité de la solution à l'aide d'une agitation magnétique. Le volume de la solution doit être suffisamment grand (> 100 cm^3) pour que la concentration du produit puisse être considérée comme négligeable. On note la valeur du potentiel lorsque l'état stationnaire est atteint. Entre

deux mesures, l'électrode est rincée à l'eau distillée puis remise dans une solution ne contenant que du tampon pour permettre au potentiel de revenir à sa valeur initiale.

III.C RESULTATS ET DISCUSSION

III.C. 1 - Réponse de l'électrode à uréase

Les essais de fonctionnement de cette électrode avec des solutions d'urée de concentrations variables de 10^{-5} à 10^{-1} M dans du tampon Tris-HCl (0,1 M, pH 7,0) montrent que la différence de potentiel enregistrée *à l'état quasi-stationnaire* est pratiquement proportionnelle au logarithme de la concentration en urée dans le domaine de concentrations situé entre 2.10^{-4} et 3.10^{-3} M (Figure 53).

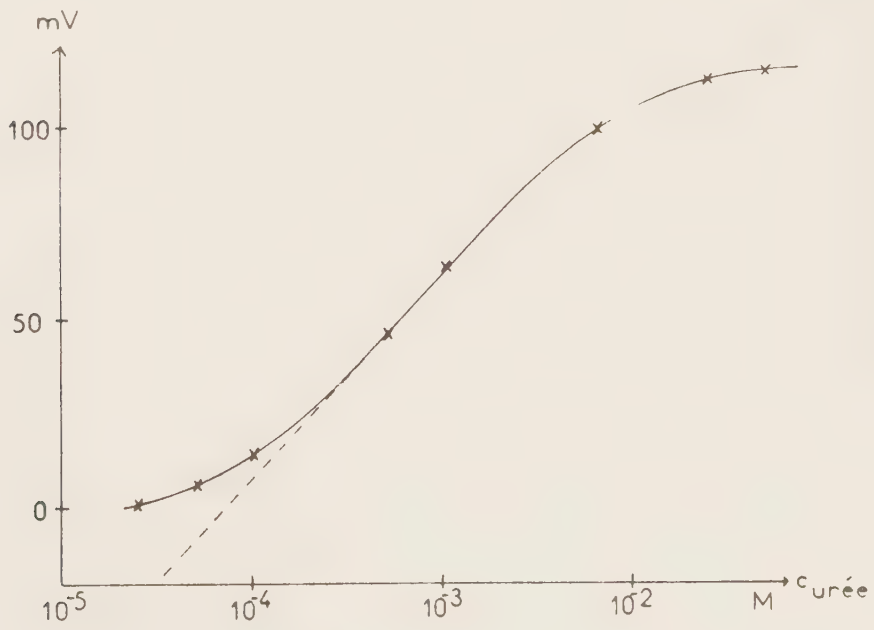


FIG. 53 : Réponse de l'électrode à uréase en fonction des concentrations (Moles/L) d'urée (électrode de référence au calomel).
(-----) courbe théorique obtenue si la réponse de l'électrode à cations monovalents était linéaire jusqu'à $c_{NH_4^+} < 10^{-4}$ M

Quand les concentrations du substrat dépassent la valeur du K_m la courbe tend vers un plateau correspondant à la vitesse maximale de la réaction enzymatique.

Dans le domaine des très faibles concentrations en substrat $c_S < 10^{-4}$ M, on approche de la limite de sensibilité de l'électrode aux ions NH_4^+ et il n'y a plus proportionnalité entre le potentiel et le logarithme de la concentration en urée.

III.C. 2 - PARAMÈTRES AFFECTANT LA RÉPONSE DE L'ÉLECTRODE

III.C. 2 a - CONCENTRATION D'ENZYME DANS LA COUCHE-ACTIVE

Pour une même concentration de substrat (urée), la différence de potentiel obtenue est d'autant plus élevée que le taux d'uréase fixée est plus important (Figure 54). Il en résulte que de fortes concentrations d'enzyme dans la couche augmentent la pente de la courbe de réponse et par suite améliorent la sensibilité de l'électrode. Cet effet se traduit par une augmentation de la valeur de $\sigma' = \frac{V_m}{K_m} \frac{e^2}{D_S}$ grâce à l'augmentation de la vitesse maximale V_m de l'enzyme.

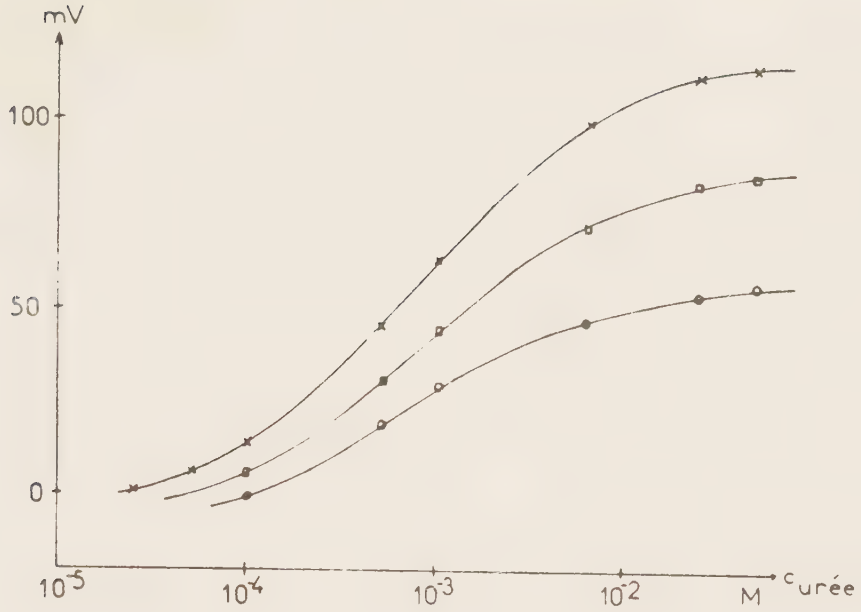


FIG. 54 . RÉPONSE DE L'ÉLECTRODE À URÉASE POUR DIFFÉRENTES CONCENTRATIONS D'URÉASE FIXÉE DANS LA COUCHE-ACTIVE :

× CORRESPONDANT À 300 u/cm^3 DE COUCHE-ACTIVE

□ " 60 u/cm^3 "

○ " 20 u/cm^3 "

(1 UNITÉ D'ENZYME DÉCOMPOSE 10^{-6} MOLE D'URÉE PAR MINUTE)

III.C. 2 b - DUREE D'UTILISATION DE L'ELECTRODE

La durée d'utilisation de l'électrode est d'autant plus longue que l'enzyme se dénature moins vite. Cette dénaturation provoque un abaissement du V_m et de la valeur de σ' et une réduction de la sensibilité de l'électrode. Toutefois avec l'électrode à uréase réalisée au laboratoire, aucune baisse appréciable de sensibilité n'est observée après un mois d'utilisation.

III.C. 2 c - EPAISSEUR DE LA MEMBRANE

Les expériences montrent que plus l'épaisseur de la membrane est faible, plus le temps de réponse de l'électrode est court. Malheureusement, la diminution de l'épaisseur e de la membrane abaisse la valeur de $\sigma' = \frac{V_m}{K_m} \frac{e^2}{D_S}$ provoquant ainsi la réduction de la sensibilité de l'électrode.

Comme le taux de réticulation est toujours maintenu constant, il n'affecte guère le temps de réponse de l'électrode.

III.C. 3 - EVOLUTION DES CONCENTRATIONS PENDANT LE TEMPS DE RÉPONSE DE L'ÉLECTRODE

Si on opère un bon rinçage de l'électrode avant son introduction dans une solution de substrat à mesurer, on peut suivre l'évolution de la concentration au cours de la réponse de l'électrode par l'intermédiaire de la différence de potentiel enregistrée.

D'après le traitement théorique précédent, l'analogie observée entre les profils de concentration dans une membrane enzymatique et dans une couche-active fixée

sur l'électrode montre que nous disposons ici *d'une méthode de mesure directe de l'évolution de la concentration du produit (ou du substrat) dans une membrane enzymatique au point précis où s'annule la pente de la tangente au profil de concentration.*

III.C. 4 - AUTRES ÉLECTRODES ENZYMATIQUES RÉALISÉES

III.C. 4 a - ELECTRODE A GLUCOSE

Suivant le même modèle, nous avons pu réaliser une électrode spécifique au glucose en recouvrant l'électrode de verre d'une couche contenant de la glucose-oxydase. L'enzyme transforme le glucose en acide gluconique qui provoque ainsi une variation locale de pH au niveau de l'électrode de verre.

Les essais de fonctionnement de cette électrode sont effectués avec des solutions de glucose variables de 0,05 à 0,8 g par litre dans du tampon phosphate (0,01 M, pH 6,5).

Avec l'électrode au calomel comme électrode de référence, nous avons pu tracer la courbe des différences de potentiel obtenues en fonction du logarithme de concentration en glucose (Figure 55).

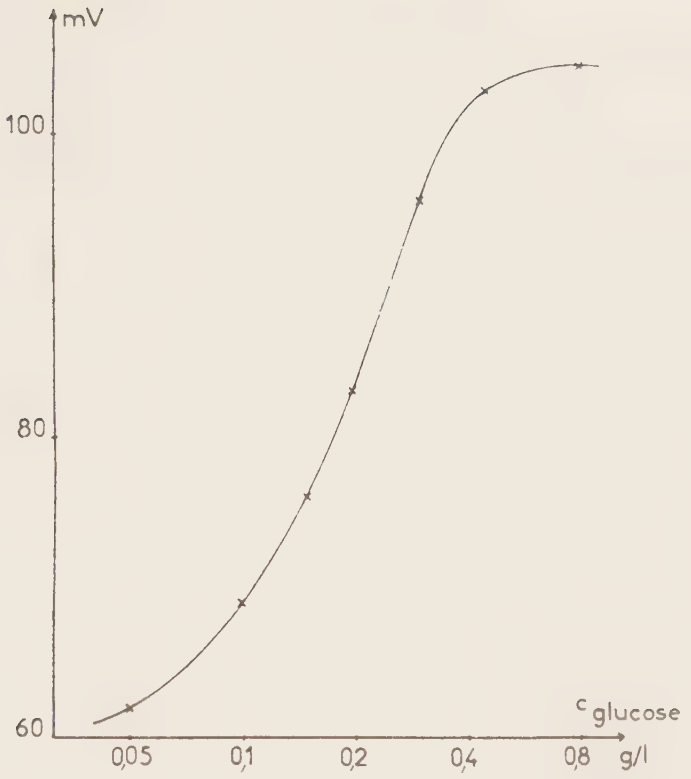


FIG. 55 : RÉPONSE DE L'ÉLECTRODE À GLUCOSE-OXYDASE EN FONCTION DES CONCENTRATIONS (g/l) DE GLUCOSE (ÉLECTRODE DE RÉFÉRENCE AU CALOMEL).

L'utilisation de l'électrode à glucose-oxydase précédente présente certains inconvénients. L'effet de la variation de pH dépend beaucoup du pouvoir tampon de la solution. En réalisant cette électrode, nous voulons simplement montrer que le principe de l'électrode à uréase peut se généraliser à d'autres électrodes enzymatiques (électrode à amino-acide décarboxylase ...).

III.C. 4 b - ELECTRODE DE p_{CO_2} A TEMPS DE REPONSE PLUS COURT

L'électrode de pression partielle de CO_2 est constituée d'une électrode de verre recouverte d'une membrane hydrophobe perméable au gaz. Entre l'électrode et la membrane, on intercale un film mince de solution de $NaHCO_3$ (0,005 M) et NaCl (0,02 M) imprégnée dans un papier hydrophile. La présence de NaCl augmente la conductivité de la solution et stabilise l'électrode de référence [102].

Au cours du dosage du CO_2 dissous dans une solution, le CO_2 diffuse à travers la membrane perméable. A l'équilibre le pH du film liquide est mesuré par l'électrode de verre et interprêté en termes de p_{CO_2} d'après la relation linéaire entre pH et log p_{CO_2} de HENDERSON - HASSELBACH :

$$pH = pK_a + \log \frac{c_{HCO_3^-}}{c_{CO_2}}$$

avec $c_{CO_2} = \sigma\, p_{CO_2}$

SEVERINGHAUS [103] a remarqué que l'addition du sang hémolysé dans le film liquide permet une réduction sensible du temps de réponse de l'électrode, due à l'effet catalytique de l'anhydrase carbonique au niveau des globules rouges. REYES et NEVILLE [104] ont obtenu le même effet en y ajoutant une préparation commerciale d'anhydrase carbonique.

L'utilisation de membrane hydrophobe greffée d'anhydrase carbonique, dans nos essais précédents, nous a permis d'augmenter la vitesse de transfert de CO_2 à travers la membrane (Voir § IV.B, Chapitre II).

Dans le cas présent, en fixant de l'anhydrase carbonique sur la face de la membrane de silicone en regard de l'électrode, on peut améliorer le temps de réponse de celle-ci par augmentation de la vitesse de la réaction :

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + H^+$$

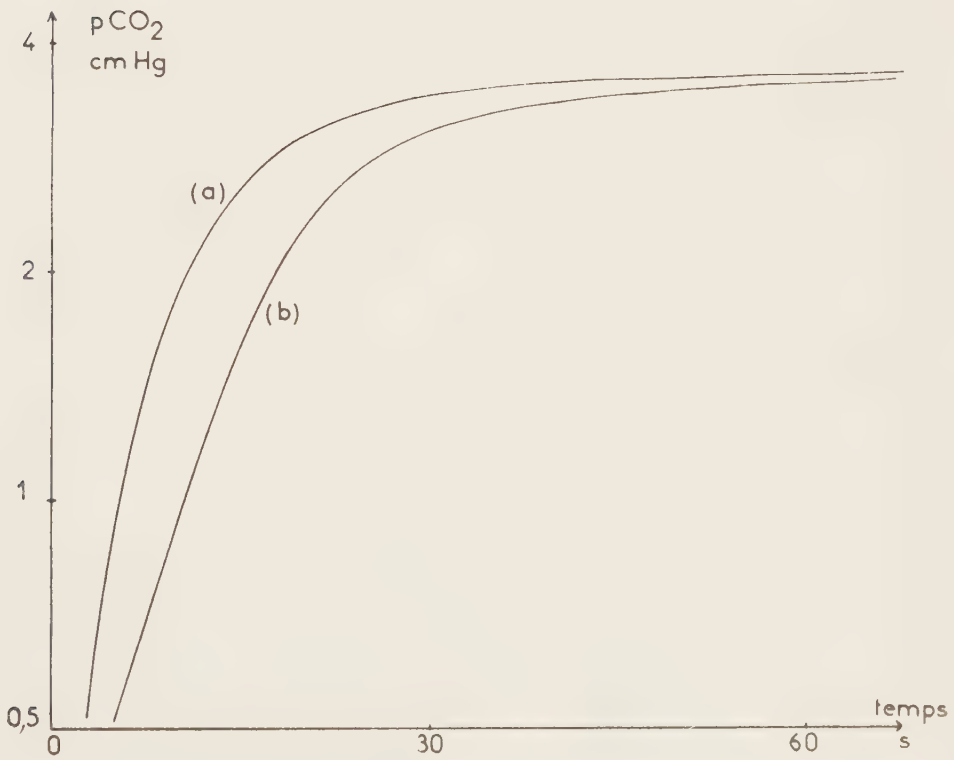


FIG. 56 : Evolution des pression partielles de CO_2 au cours du temps de réponse des deux électrodes montées en parallèle :
(a) : électrode porteuse d'une membrane silicone General Electric greffée d'anhydrase carbonique
(b) : électrode témoin porteuse de la même membrane non-greffée

Le mode de greffage de l'anhydrase carbonique sur la membrane de silicone (General Electric) utilisée est décrit au paragraphe III.B.2 du Chapitre II.

Les essais sont effectués avec passage d'un mélange de gaz d'étalonnage sur deux électrodes de P_{CO_2} Radiometer E 5036 branchées en parallèle. L'une de ces électrodes porte une membrane active, l'autre sert de témoin. On enregistre à l'aide d'un enregistreur à double pistes, la réponse de ces deux électrodes. Les courbes de réponse données par la figure 56 montrent que l'électrode porteuse d'une membrane greffée d'anhydrase carbonique arrive plus rapidement à sa valeur d'équilibre après passage du gaz.

III.D CONCLUSION

Ainsi des modèles d'électrodes enzymatiques peuvent être obtenus par fixation sur les électrodes courantes d'une couche porteuse d'enzyme appropriée. Cette enzyme est choisie de manière telle que le produit de la réaction enzymatique puisse être détectable par l'électrode de mesure. Grâce à une analyse mathématique des profils de concentration du substrat et du produit de la réaction, nous avons pu constater que la concentration du produit au contact de l'électrode est fonction linéaire de celle du

substrat dès que la concentration de ce dernier devient inférieure au dixième du K_m environ. A ce moment-là, si la réponse de l'électrode est linéaire au produit, elle le sera aussi au substrat : ce qui permet à l'électrode de doser directement les substances biologiques. L' étude de certains paramètres affectant la réponse de l'électrode nous montre la nécessité de travailler avec des taux d'enzyme élevés dans la couche-active afin d'améliorer la fidélité et la sensibilité de l'électrode. Cette sensibilité augmente aussi avec l'épaisseur de la couche-active, épaisseur qu'on doit toutefois maintenir suffisamment faible pour ne pas allonger excessivement le temps de réponse de l'électrode. L'utilisation des enzymes fixées catalysant des réactions réversibles peut dans certains cas améliorer le temps de réponse des électrodes telles que celle de p_{CO_2}.

CONCLUSION

Dans l'étude du comportement des membranes perméables vis-à-vis des gaz, nous avons pu faire le tour d'horizon de leurs différents modes d'écoulement et de diffusion à travers les membranes poreuses et non-poreuses. Les résultats obtenus avec les membranes "Millipore" de différents diamètres de pores, confirment les lois de l'écoulement. En suivant la perméabilité d'une membrane élastique en fonction d'un étirement bidimensionnel, nous avons pu mettre en évidence les relations liant les paramètres de contrainte et de déformation aux paramètres de transfert gazeux. Ces relations procurent une détermination précise du point de fluage de la membrane. La perméation des mélanges de gaz à travers cette membrane révèle une séparation gazeuse efficace à un débit relativement élevé.

Dans le cas du transfert des gaz dissous à travers les membranes, nous avons utilisé la notion de résistance globale au transfert, résistance qui couvre à la fois les phénomènes de diffusion et de convexion. Cette notion nous a permis de déterminer l'épaisseur des couches-limites de diffusion équivalentes à partir des grandeurs mesurables expérimentalement. Il n'en serait pas moins intéressant de pouvoir mesurer directement les concentrations à l'intérieur de la couche-limite, ce qui expliquerait bien des phénomènes de transport. Dans le cas du transport facilité, nous avons pu montrer que la vitesse de transfert est intimement liée à celle de réaction chimique.

La présence de catalyseurs permet, dans certains cas, d'améliorer sensiblement l'efficacité du transport facilité par augmentation des vitesses de retour à l'équilibre.

Dans le cas particulier des membranes oxygénatrices de sang, nous avons voulu réduire la barrière de diffusion de l'oxygène en le faisant traverser beaucoup plus facilement sous forme d'eau oxygénée et en le régénérant ensuite grâce à la catalase fixée au niveau de l'interface membrane-solution à oxygéner. Le principe du modèle de membrane oxygénatrice permet de réduire les risques de voir $H_2 O_2$ contaminer le sang circulant et favorise l'extraction du gaz carbonique. L'emploi de $H_2 O_2$ concentrée, rendu possible grâce à l'acide urique, procure des flux élevés en oxygène. Cependant notre modèle demande encore beaucoup de mises au point technologiques avant de pouvoir être utilisé en tant que prothèse extra-corporelle.

Dans les essais de réalisation de modèles permettant la mesure des concentrations de métabolites, nous avons transposé les réactions enzymatiques obtenues en solution, en réactions uniquement localisées au niveau d'une électrode, grâce à l'emploi des enzymes fixées. Cette transposition permet de réduire les quantités réactionnelles mises en jeu et par suite de ne pas perturber le milieu

biologique. Ces modèles de capteurs utilisent des enzymes capables de transformer les concentrations intéressant certains phénomènes physiologiques en produits sensibles aux électrodes de mesure. Ils offrent ainsi la possibilité de mesure in vivo en continu et permettent des contrôles et des régulations à distance [99]. L'utilisation des enzymes spécifiques les rend aptes à effectuer certains dosages sélectifs irréalisables par d'autres méthodes. Toutefois, nos modèles de capteurs enzymatiques ne sont que l'ébauche d'un système qui mérite une étude bien plus approfondie.

BIBLIOGRAPHIE

(1) MITCHELL J.V., J. Roy. Inst. (1831) 2, 101, 307

(2) JOWE A. et GAUTHIER, Brevet F^{S} (1906) N° 372.045

(3) HERTZ G., Z. Physik (1932), 79, 108

(4) SMYTHE H. de W., Atomic Energy for Military Purposes, Princetown Uni. Press (1945)

(5) KEITH P.C., Chem. Eng. (1946) Fév. 112

(6) RIBAUD M.G., Mém. Sci. Phys. (1939) XL 3

(7) HIRSCH H.R., Curr. Mod. Biol. (1967) 1, 133-138

(8) CARMAN P.C., L'écoulement des gaz à travers les milieux poreux, Press. Univ. France (1961) 65

(9) CHAPMAN S. et COWLING T.G., Mathematical Theory of Non-Unif. Gases, Cambridge Univ. Press. (1939) 218

(10) MAXWELL J.C., Kinetic Theory of Gases (1934) 285 (2ème édit.)

(11) HIBY J.W. et PAHL M., Z. Naturf. (1952) 7 a, 533

(12) GRAHAM, Ann. Phys. (1863) 120, 415

(13) HENRY J.P. Jr, CUNNINGHAM R.S. et GEANKOPLIS G.J., Chem. Eng. Sci. (1967) 22, 11

(14) CUNNINGHAM R.S. et GEANKOPLIS C.J., Ind.Eng.C. Fundamentals (1968) 7, 535-542

(15) POLLARD W.G. et PRESENT R.D., (BOSANQUET C.H.), Phys. Rev. (1948) 73, 770

(16) SPIEGLER K.S., Ind.Eng.C. Fundamentals (1966) 5, 529

(17) CARMAN P.C., Proc. Roy. Soc. (1950) 203 A, 55

(18) ROTHFELD L.B., A. I. Ch. E. J. (1963) 9, 19

(19) FICK A., Pogg. Ann. (1855) 94, 59

(20) DAYNES H., Proc. Roy. Soc. London, (1920) A 97, 286

(21) BARRER R.M., Trans Faraday Soc. (1939) 35, 628

(22) S. VON WROBLEWSKI, Ann. D. Physik. Chemie, (1879) 8, 29

(23) JOST W. Diffusion in solids, liquids, gases, Acad. Press. Inc. New-York (1960), P 44

(24) ENNS T. Science (1967) 155 (3758) 44

(25) BARRER R.M., Trans. Faraday Soc. (1939) 35, 644

(26) ROGERS C.E., STANNETT V. et SZWARC M., Ind. Eng. Chem. (1957) 49, 1933

(27) MICHAELS A.S. et PARKER R.B. Jr, J. Polymer Sci. (1959) 61, 53

(28) WINKELMANN, Ann. Phys. (1905) 16, 773

(29) BENT H.A., J. Polymer Sci. (1957) 24, 387

(30) PARK G.S., Trans. Faraday Soc. (1950) 46, 684

(31) PRAGER S. et LONG F.A., J. Am. Chem. Soc. (1951), 73, 4072

(32) OWEN, JONES, Proc. Phys. Soc. (1937) 49, 587

(33) WAGNER C., Trans. Faraday Soc. (1938) 34, 851

(34) BARRER R.M., Proc. Roy. Soc. (1938) A 167, 392

(35) DE BOER J.H. et FAST J.D., Rec. Trav. Chem. (1938) 57, 317

(36) CRANK J. et PARK G.S., Trans. Faraday Soc. (1949) 45, 240

(37) MULLINS P.V., Chem. Eng. Prog., (1948) 44, 567

(38) LANDAU L. et LIFCHITZ E., Théorie de l'Elasticité, Edit. Mir. Moscou (1967) VII P. 33

(39) BROUN G., SELEGNY E., TRAN MINH C. et THOMAS D., F.E.B.S. Letters (1970) 7 (3) 223

(40) ELDER L.W., Modern Packaging (1944) Déc., 18, 124

(41) SCHUMAN A.C., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. (1944) 16, 58

(42) SCHUMACHER E. et FERGUSSON L., J. Am. Chem. Soc. (1927) 49, 427

(43) VAN AMERONGEN G.J., J. Appl. Phys. (1946) 17 (11), 972

(44) HERZOG M., Brevet Amér. 307.041 (21 Oct. 1884)

(45) EYRAUD Ch., FAUCHON J. et LENOIR J., C.R. Acad. Sci. Paris (1968) 267 B, 139

(46) YASUDA H. et STONE W. Jr., J. Polymer Sci. (1966) 4, 1314

(47) YASUDA H., J. Polymer Sci. (1967) 5, 2952

(48) BINNING R.C., LEE R.J., JENNINGS J.F. et MARTIN E.C., Ind. Eng. Chem. (1961) 53 (1) 45-50

(49) CHAPMAN S., Phil. Trans. Roy. Soc., (1911) A 211, 433

(50) CHAPMAN S., Proc. Roy. Soc. (Londres) (1917) A 93, 11

(51) SORET Ch. Arch. de Genève (1879) 3, 48

(52) DOUCHEZ M., Etude des transferts en mécanique des fluides monophasiques, Masson et Cie Edit. (1966) II, p.197

(53) KAUFMANN W., Fluid mechanics, MC Graw-Hill Book Company Inc. (1963) p.254

(54) SCHOLANDER P.F., Science (1960) 131, 585

(55) HEMMINGSEN E. et SCHOLANDER P.F., Science (1960) 132, 1379

(56) WITTENBERG J.B., Biol. Bull. (1959) 117, 402

(57) FATT I. et LA FORCE R.C., Science (1961) 133, 1919

(58) COLLINS R.E., Science (1961) 133, 1593

(59) WANG J.H., Science (1961) 133, 1770

(60) MOCHIZUKI M. et FORSTER R.E., Science (1962) 138, 897

(61) ENNS T., Proc. Nat. Acad. Sci. (1964) 51, 247
(62) HEMMINGSEN E. Science (1962) 135, 773
(63) HEMMINGSEN E. Comp. Biochem. Physiol. (1963) 10, 239
(64) HEMMINGSEN E. Acta Physiol. Scand. (1965) 62, 246
(65) ZILVERSMIT D.B. Science (1965) 149, 876
(66) WITTENBERG J.B., J. General Physiol. (1965) 49, 57
(67) SNELL F.M., J. Theoret. Biol. (1965) 8, 469
(68) WITTENBERG J.B., J. Biol. Chem. (1966) 241, 104
(69) WYMAN J., J. Biol. Chem. (1966) 241, 115
(70) LA FORCE R.C., Trans. Faraday Soc. (1966) 62, 1458
(71) KELLER K.H. et FRIEDLANDER S.K., J. General Physiol. (1966) 49,663
(72) HAMMEL H.T., Us. Govt Res. Develop Rept (1966) 41 (17), 26
(73) WARD W.J., Science (1967) 156, 1481
(74) BASSETT R.J. et SCHULTZ J.S., Biochim. Biophys. Acta (1970) 211, 194
(75) WITTENBERG J.B., Physiol. Rev. (1970) 50 (4) 559
(76) LAUTIER A., LAURENT D.,GRANGER A. et SAUSSE A., J. Biomed. Materials Res. (1970) 4, 189
(77) MAGID E. et TURBECK B.O., Biochim. Biophys. Acta (1968) 165, 515
(78) BROUN G., TRAN MINH C., THOMAS D., DOMURADO D. et SELEGNY E., Trans. Amer. Soc. Artif. Int. Organs (1971) XVII, 341
(79) WAYGOOD R.E., Methods in Enzymology Vol. II (Edit. Colowick S.P. et Kaplan N.O.) Acad. Press Inc. New-York (1965) 839
(80) GIBBONS B.H. et EDSALL J.T., J. Biol. Chem. (1963) 238, 3502
(81) Mc INTOSH J.E.A., Biochem. J. (1968) 109, 203
(82) METAYER M., Thèse Rouen (1969)
(83) LONGMUIR I.S., FORSTER R.E. et CHI-YUAN-WOO, Nature (1966) 209 (5021) 393
(84) WHITE D.C. et TEASDALE P.R., Brit. J. Anaesth. (1966) 38, 339
(85) BOISSEAU R., Bull. Acad. Nat. Méd. (1967) 151, 134
(86) AWAD J.A. et CARON W.M., J. Surg. Res. (1969) 9 (8), 487
(87) OGURA Y., Arch. Biochem. Biophys. (1955) 57, 288
(88) LORINCZ A.L., JACOBY J.J. et LIVINGSTONE H.M., Anaesthesiology (1948) 9, 168
(89) PANIKER N.V. et IYER G.Y.N., Canad. J. Biochem. (1965) 43, 1029
(90) HICKS G.P. et UPDIKE S.J., Anal. Chem. (1966) 38, 726
(91) UPDIKE S.J. et HICKS G.P., Nature (1967) 214, 936
(92) UPDIKE S.J. et HICKS G.P., Science (1967) 270, 158

(93) GUILBAULT G.G. et MONTALVO J.G. Jr., Am. Chem. Soc. (1969) 91,2164

(94) GUILBAULT G.G. et MONTALVO J.G. Jr., Anal. Letters (1969) 2 (5), 283

(95) GUILBAULT G.G., SMITH R.K. et MONTALVO J.G. Jr., Anal. Chem. (1969) 41 (4) 600

(96) MICHAELIS L. et MENTEN M.L., Biochem. Z. (1913) 49, 333

(97) KERNEVEZ J.P., Thèse Paris (1971)

(98) THOMAS D., Thèse Rouen (1971)

(99) CACERES C.A., Biomedical Telemetry Academic Press New-York and London (1965)

(100) GEDDES L.A. et BAKER L.E.,Principles of Applied Biomedical Instrumentation, John Wiley and Sons Inc. New-York, London, Sidney (1968)

(101) BROUN G., AVRAMEAS S., SELEGNY E. et THOMAS D., Biochim. Biophys. Acta (1969) 185, 260

(102) SEVERINGHAUS J.W. et BRADLEY A.F., J. Appl. Physiol. (1958) 13 515

(103) SEVERINGHAUS J.W., Acta Anaesthesiol Scand. (1962) 6 (Suppl. XI) 207

(104) REYES R.J. et NEVILLE J.R., USAF School Aerospace Med. Tech. Rept., (1967) SAM-TR-67-23